

THESE
présentée
devant L'UNIVERSITE DE LYON
pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 07 août 2006)
présentée et soutenue publiquement le 15 octobre 2009
par

M. Guillaume PIBRE
Ingénieur ITECH Lyon

Polymérisation du décaméthylcyclopentasiloxane à l'aide de superbases.
Vers une nouvelle voie de synthèse des copolymères à blocs.

Directeurs de thèse : Pr. Philippe CHAUMONT
Pr. Philippe CASSAGNAU

JURY :	Pr. Etienne FLEURY	Président
	Pr. Bernadette CHARLEUX	Rapporteur
	Pr. Jean-Jacques ROBIN	Rapporteur
	Pr. Philippe CHAUMONT	
	Pr. Philippe CASSAGNAU	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie
Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur P. COCHAT

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur G. CLERC

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

« Ne nous prenons pas au sérieux, il n'y aura aucun survivant »
Alphonse Allais

« Felix qui potuit rerum cognoscere causas atque metus omnes et inexorabile
fatum subjecit pedibus, strepitumque acherontis arari! »
Virgile

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction de Messieurs Philippe Chaumont et Philippe Cassagnau, professeurs à l'Université Lyon I. Je souhaite les remercier chaleureusement pour leur rôle d'encadrement. Leurs vastes connaissances complémentaires couplées à une bonne humeur constante ont fait de chacune de nos rencontres des moments privilégiés durant ces trois années. L'importante place qu'ils ont laissée à l'autonomie m'a permis à la fois de conforter mon esprit de recherche, d'approcher les fonctions d'enseignement et d'explorer quelques pans de la science des polymères.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Bernadette Charleux, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, et Monsieur Jean-Jacques Robin, Professeur à l'Université Montpellier 2, en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

J'exprime également ma vive reconnaissance à toutes les personnes qu'il m'a été donné de côtoyer durant cette période. Qu'ils soient chercheurs, enseignants, techniciens ou étudiants, chacun d'entre eux ont tenu une place particulière. Prenant garde de ne pas les citer afin de n'en oublier aucun, qu'ils soient cependant assurés de mes sentiments sincères.

Je ne peux que terminer par une pensée intime pour mes parents et proches dont le soutien indéfectible m'a permis de mener à bien les différentes actions entreprises.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I :	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. Concept de matériaux élastomères thermoplastiques	6
2. Synthèse des copolymères à blocs linéaires	8
2.1 Copolymères à blocs par polymérisation anionique	
2.2 Copolymères à blocs par polymérisation cationique	
2.3 Copolymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée	
2.3.1 <i>Copolymères par Nitroxide Mediated Polymerization</i>	
2.3.2 <i>Copolymères par Atom Transfer Radical Polymerization</i>	
3. Synthèse de copolymères par extrusion réactive	14
3.1 Premières approches	
3.2 Comportement à l'interface	
3.3 Cinétique de la réaction chimique	
3.4 Comportement des copolymères à l'interface et effet du cisaillement	
4. Des copolymères à base de polydiméthylsiloxane	19
4.1 Propriétés des polysiloxanes	
4.2 Obtention des polysiloxanes	
4.2.1 <i>Polycondensation</i>	
4.2.1.1 Polycondensation hydrolytique des chlorosilanes	
4.2.1.2 Polycondensation des silanols	
4.2.1.3 Polycondensation hétérofonctionnelle avec les silanols	
4.2.1.4 Polycondensation sans silanols	
4.2.2 <i>Polymérisation par ouverture de cycle des cyclosiloxanes</i>	
4.2.2.1 Polymérisation équilibrée	
4.2.2.2 Polymérisation par ouverture de cycle anionique de cyclosiloxanes	
4.2.2.3 Polymérisation par ouverture de cycle cationique de cyclosiloxanes	
4.3 Les copolymères triblocs à base de polysiloxanes	
5. Position de l'étude	38
CHAPITRE II :	
POLYMERISATION DU DECAMETHYLCYCLO-PENTASILOXANE PAR DES BASES PHOSPHAZENES	49
1. Introduction	50

2. Rappels sur les bases phosphazènes	51
2.1 Introduction aux iminophosphoranes	
2.1.1 <i>Obtention des iminophosphoranes</i>	
2.1.1.1 Méthode de Staudinger	
2.1.1.2 Méthode de Kirsanov	
2.1.2 <i>Propriétés des iminophosphoranes</i>	
2.2 Utilisation des bases phosphazènes en polymérisation	
2.2.1 <i>Polymérisation de divers monomères</i>	
2.2.2 <i>Utilisation dans le cadre des polysiloxanes</i>	
3. Stratégie expérimentale	57
4. Résultats et discussion	60
4.1 Cinétique chimique	
4.2 Point de vue rhéologique	
5. Conclusion	78

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA SYNTHÈSE D'ARCHITECTURES α,ω -FONCTIONNELLES A L'AIDE D'UNE MOLECULE MODELE

	84
1. Introduction	85
2. Utilisation d'oligomères de polyorganosiloxanes comme limiteurs de chaînes	87
3. Stratégie expérimentale	90
3.1 Choix de la molécule modèle	
3.2 Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire	
3.2.1 <i>Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN 1H)</i>	
3.2.2 <i>Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire du silicium (RMN 29Si)</i>	
3.3 Chromatographie d'exclusion stérique	
3.4 MALDI-TOF	
3.5 Chromatographie gazeuse à détection spectrométrie de masse	
3.6 Partie expérimentale	
3.6.1 <i>Préparation de la molécule modèle</i>	
3.6.2 <i>Utilisation de la molécule modèle comme limiteur de chaîne</i>	
4. Résultats et discussion	97
4.1 Synthèse de la molécule modèle	
4.2 Polymérisation anionique du D5 en présence du « macro-limiteur » de chaîne modèle	
5. Conclusion	108

CHAPITRE IV :

VERS LES COPOLYMERES TRIBLOCS A FORTE TENEUR EN POLY-DIMETHYLSILOXANE POUR BLOC CENTRAL	112
1. Introduction	113
2. Rappels bibliographiques	114
3. Stratégie expérimentale	117
3.1 « Pré-copolymères » triblocs poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11)	
3.1.1 <i>Par réaction de couplage</i>	
3.1.2 <i>Par polycondensation d'un aminoacide</i>	
3.2 « Pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) et extension de leur partie centrale	
3.2.1 <i>Elaboration du copolymère par ATRP</i>	
3.2.1.1 <i>Synthèse du macroamorceur</i>	
3.2.1.2 <i>Polymérisation du styrène par ATRP</i>	
3.2.2 <i>Utilisation comme limiteur de chaîne</i>	
4. Résultats et discussion	123
4.1 Synthèse des copolymères triblocs poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11)	
4.1.1 <i>Greffage entre chaînes polymères préformées</i>	
4.1.2 <i>Polycondensation à partir du chaînon central du polymère</i>	
4.2 Obtention des « pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) par Atom Transfer Radical Polymerization	
4.3 Utilisation des « pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) comme limiteur de chaîne	
5. Conclusion	135
CONCLUSION GENERALE	141

INTRODUCTION GENERALE

Plusieurs étapes sont à mettre en avant dans l'histoire du développement de l'industrie globale des matériaux organiques de synthèse. Dans un premier temps, c'est à l'issue de la Seconde Guerre mondiale que le cap d'une production annuelle d'un million de tonnes est franchi. Depuis cette période, le développement des polymères a explosé. Bien que ces matériaux soient principalement issus de l'industrie de la pétrochimie, la crise pétrolière de 1973 a favorisé leur développement. En effet, leur coût énergétique de production ainsi que leur densité permet une économie substantielle vis-à-vis des matériaux traditionnels dans de nombreuses applications telles que l'automobile ou l'aéronautique. De plus, leur commodité de mise en oeuvre donne accès à des pièces de design des plus complexes. L'utilisation des polymères a donc été accrue jusqu'à nos jours avec une augmentation importante de la production des polymères autant d'usage courant que techniques dont les possibilités d'applications sont sans cesse accrues suite aux efforts de recherche.

De nos jours, l'industrie des polymères doit faire face à un environnement économique et culturel différent. En effet, au-delà des prévisions plus ou moins alarmistes concernant les ressources pétrolifères, la tendance actuelle – et qui va très certainement s'inscrire sur la durée – dans les pays industrialisés est à la prise de conscience de la nécessité de préserver l'environnement. De prime abord, l'industrie générale des polymères telle qu'elle était perçue il y a quelques années semble incompatible avec cette notion de préservation du patrimoine naturel dont l'exemple flagrant est l'utilisation quotidienne des sacs de polyéthylène depuis les années 1970.

Divers axes ont été envisagés et suivis pour offrir une nouvelle dynamique et image de marque à l'industrie des polymères. Parmi ceux-ci nous pouvons citer l'orientation vers les matériaux polymères issus d'origines renouvelables, ou bioplastiques, qui sont le plus souvent dégradables. Il faut aussi souligner une voie qui permettrait, au-delà d'un recyclage par réutilisation comme déjà mis en place avec le polyéthylène téréphtalate ou le polyéthylène haute densité, de produire un matériau qui puisse être utilisé plusieurs fois pour la même application et être mis en oeuvre de nombreuses fois.

C'est dans le cadre de cette dernière voie que la présente étude prend place. En effet, les matériaux organiques sont subdivisés en plusieurs familles dont celle des élastomères ou caoutchoucs. Ces matériaux sont entre autres caractérisés par un réseau tridimensionnel réalisé par pontage chimique ce qui rend leur « reprocessabilité » impossible.

Avec le développement des technologies chimiques de polymérisation qui donnent accès à des macromolécules dont le squelette est constitué de monomères de nature différente sont apparues de nombreuses applications avec l'apparition des copolymères à blocs. Ainsi, les copolymères qui possèdent une structure de type tribloc (ABA) avec pour partie centrale un polymère dit « souple », dont la température de transition vitreuse est en deçà de la température de service du matériau, ont donné naissance à la notion d'« élastomère thermoplastique ». Le comportement dû aux propriétés physiques de ces copolymères fait qu'ils peuvent déjà remplacer les caoutchoucs vulcanisés pour certaines utilisations. Cependant, ces matériaux renferment les désavantages de leurs points positifs. Le fait est que des matériaux non réticulés sont, par exemple, sensibles aux solvants ce qui limite leur champ d'action.

La présente étude peut être considérée comme étant la première étape de faisabilité d'un projet qui est de développer une voie d'accès « propre » à un matériau élastomère thermoplastique robuste à base de copolymères triblocs respectueux de l'environnement et de propriétés supérieures aux produits du marché actuel. Pour ce faire, l'objectif final est de mettre au point des copolymères à base de polyamide qui pourrait être du polyamide 11, un polymère issu de l'agroressource qu'est l'huile de ricin, avec pour partie centrale le polydiméthylsiloxane. L'origine de ce dernier n'est pas exclusivement la chimie pétrolière et il pourra conférer ses propriétés particulières au matériau comme nous le verrons plus loin dans ce manuscrit.

Au-delà de la structure du copolymère à bloc, l'originalité de cette étude réside dans son mode d'obtention. Afin de coller avec le désir d'une voie de synthèse propre et transposable dans l'industrie des polymères nous avons choisi de procéder à l'aide de l'extrusion réactive. Pour ce faire, nous allons utiliser les propriétés de polymérisation de la liaison siloxane en présence d'un catalyseur basique et de limiteur de chaîne que seront des pré-copolymères triblocs. Le catalyseur utilisé est une « super-base » introduite dans la polymérisation des siloxane depuis une quinzaine d'année.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente un rappel bibliographique concernant les copolymères triblocs et les principes de base de leur synthèse potentielle par le biais de l'extrusion réactive. A l'issue de ce chapitre qui regroupe des informations concernant le polydiméthylsiloxane sera exposé le cheminement scientifique de cette étude.

Dans un second chapitre nous allons étudier la cinétique de polymérisation du monomère décaméthylcyclopentasiloxane utilisé lors de cette étude en présence de bases phosphazènes. Afin d'obtenir les données théoriques de cette cinétique de polymérisation nous utilisons de façon originale un dispositif rhéométrique. Cette étude nous permettra de sélectionner le catalyseur à employer pour la suite de l'étude.

Par la suite une partie est proposée sur l'étude de la conservation d'une structure de type tribloc lors de la polymérisation de monomère siloxane cyclique en présence d'un limiteur de chaîne, du catalyseur et d'eau. Pour ce faire, une molécule modèle consistant en un macro-limiteur de chaîne téléchélique constitué d'un court enchaînement de liaisons siloxane et de groupes de fort encombrement stérique est utilisé.

Finalement, le principe de synthèse préalablement justifié est testé dans l'élaboration de copolymères triblocs. Toujours dans un but de première approche et de confirmation de la voie de synthèse envisagée nous utiliserons un « pré-copolymère » tribloc avec pour parties rigides un squelette polystyrène pour les facilités d'analyses qu'il propose.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Concept de matériaux élastomères thermoplastiques

2. Synthèse des copolymères à blocs linéaires

- 2.1 Copolymères à blocs par polymérisation anionique**
- 2.2 Copolymères à blocs par polymérisation cationique**
- 2.3 Copolymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée**
 - 2.3.1 Copolymères par Nitroxide Mediated Polymerization*
 - 2.3.2 Copolymères par Atom Transfer Radical Polymerization*

3. Synthèse de copolymères par extrusion réactive

- 3.1 Premières approches**
- 3.2 Comportement à l'interface**
- 3.3 Cinétique de la réaction chimique**
- 3.4 Comportement des copolymères à l'interface et effet du cisaillement**

4. Des copolymères à base de polydiméthylsiloxane

- 4.1 Propriétés des polysiloxanes**
- 4.2 Obtention des polysiloxanes**
 - 4.2.1 Polycondensation*
 - 4.2.1.1 Polycondensation hydrolytique des chlorosilanes
 - 4.2.1.2 Polycondensation des silanols
 - 4.2.1.3 Polycondensation hétérofonctionnelle avec les silanols
 - 4.2.1.4 Polycondensation sans silanols
 - 4.2.2 Polymérisation par ouverture de cycle des cyclosiloxanes*
 - 4.2.2.1 Polymérisation équilibrée
 - 4.2.2.2 Polymérisation par ouverture de cycle anionique de cyclosiloxanes
 - 4.2.2.3 Polymérisation par ouverture de cycle cationique de cyclosiloxanes
- 4.3 Les copolymères triblocs à base de polysiloxanes**

5. Position de l'étude

Parmi les différentes applications que couvrent les copolymères à blocs, la plus répandue est celle d'élastomères thermoplastiques. Ces matériaux multiphasiques structurés sont polyvalents et présents dans de nombreux domaines, des applications les plus simples aux organes artificiels en passant par les adhésifs.

1. Concept des matériaux élastomères thermoplastiques

La notion d'élastomères thermoplastiques (ThermoPlastic Elastomers ou TPE) apparaît dans les années 60. A température de service, les élastomères thermoplastiques affichent les propriétés caractéristiques d'élastomères chimiquement réticulés, alors qu'ils ont le comportement de matériaux thermoplastiques aux températures élevées. Par conséquent, ils peuvent s'écouler et être mis en œuvre avec un important rendement à l'aide des équipements traditionnellement utilisés dans l'industrie des thermoplastiques. Aussi, contrairement aux caoutchoucs réticulés les TPE peuvent être réutilisés. Ces avantages font que ces matériaux représentent une percée significative dans le domaine des caoutchoucs bien que leurs propriétés élastiques soient limitées à une gamme de température.

Deux types de matériaux peuvent être inclus dans le domaine des TPE. D'un côté sont les matériaux constitués d'une phase continue thermoplastique dans laquelle sont dispersés des nanodomains élastomères. Cette phase élastomérique peut se présenter sous forme réticulée ou non. Lorsqu'elle l'est, de façon dynamique lors du mélange ou avant son introduction, nous parlons alors communément de TPV (Vulcanized ThermoPlastics). Le présent travail de recherche se focalise sur l'obtention de TPE obtenus à l'aide copolymères et le cas des TPV ne sera donc pas traité.

La « thermoplasticité » et l'« élasticité » d'un matériau polymère sont des propriétés quelque peu contradictoires. En effet, à l'échelle moléculaire, la thermoplasticité découle de l'indépendance des macromolécules consécutive à un accroissement de la température alors que l'élasticité provient de la liaison des chaînes réticulées formant un réseau tridimensionnel. D'un côté sont les macromolécules linéaires ou branchées qui peuvent être fondues si une énergie suffisante est apportée afin de rompre les liens intermoléculaires physiques qui conduisent le matériau à présenter un état solide. De l'autre, les macromolécules réticulées possèdent une mémoire élastique mais ne peuvent

pas s'écouler à cause des liaisons chimiques qui forment un réseau de chaînes interconnectées.

Ces comportements contraires coexistent dans le cas des TPE. Ces matériaux sont le plus souvent des matériaux multiphasiques structurés. L'une des phases est un polymère rigide à la température de service (T_g ou $T_m >$ température de service) et joue le rôle d'agent réticulant physique des parties flexibles qui constituent la seconde phase (T_g ou $T_m <$ température de service). La phase rigide est généralement dénommée « phase dure », la phase flexible est appelée « phase molle » et on parle de « copolymères durs-mous » pour répondre à la dénomination anglaise « hard-soft ». Les nœuds de réticulation physique que sont les parties rigides agissent comme agents de renforcement.

L'organisation multiphasique résulte de la microséparation de phase consécutive à l'incompatibilité chimique qui existe entre les parties rigides et flexibles qui constituent les segments du squelette d'une même entité macromoléculaire. Cette séparation, toujours entropiquement défavorisée, est en fait gouvernée par l'importance des phénomènes enthalpiques. Ainsi, la cristallinité, les liaisons hydrogènes et les interactions de van der Waals sont les paramètres pertinents de la séparation de phase dans ces systèmes.

Contrairement aux matériaux chimiquement réticulés, la réticulation physique des TPE est cependant un phénomène réversible : en effet, les domaines rigides formés par séparation de phase perdent leur cohésion lorsque le matériau est chauffé ou dissout par un solvant approprié. Ainsi « fondus », ces matériaux peuvent s'écouler et donc être mis en forme par les procédés conventionnels de transformation des thermoplastiques. Il est cependant à noter que même à l'état fondu, la séparation de phase découlant de l'incompatibilité chimique peut perdurer jusqu'à des températures très élevées. Ce phénomène connu sous le nom de transition ordre-désordre peut constituer un paramètre important gouvernant les propriétés viscoélastiques du matériau « fondu » et donc jouer un rôle éventuellement préjudiciable à la bonne mise en œuvre de ces matériaux. Par refroidissement du TPE ou lorsque le solvant est évaporé, les domaines « durs » retrouvent leur rigidité, et le matériau ses propriétés d'origine.

Les élastomères thermoplastiques ainsi obtenus sont susceptibles de répondre à des cahiers des charges variés. Cependant, l'obtention de matériaux utilisables dans une large gamme de températures ou présentant une forte résistance aux solvant nécessite l'association de deux type de séquence présentant soit des température de fusion très différentes, soit de fortes incompatibilités, ce qui n'est pas sans conséquence sur la possibilité pratique de préparer chimiquement les copolymères correspondants. De ce fait,

même en dehors de toute considération financière, les élastomères thermoplastiques ne permettent pas de s'émanciper des élastomères chimiquement réticulés indispensables dans un grand nombre d'applications.

Notons que de nombreux TPE sont à base de copolymères triblocs. Dans ces derniers, le polymère qui fait office de phase souple doit obligatoirement être au centre de la macromolécule. En effet, lorsque les chaînons flexibles ne sont pas immobilisés à leurs deux extrémités par des domaines rigides le matériau ne peut pas présenter de comportement élastique. Ceci, ainsi que les différents TPE à base de copolymères linéaires sont schématiquement comparés aux élastomères réticulés dans la Figure 1.

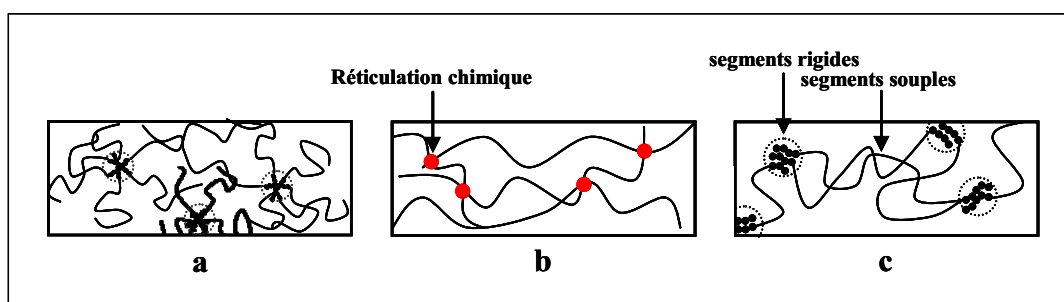


Figure 1: schémas de copolymères triblocs linéaires et d'un élastomère. a: copolymères triblocs avec partie centrale rigide; b: élastomère réticulé; c: copolymères triblocs avec partie centrale souple (TPE)

Les polyméristes utilisent différentes stratégies de synthèse pour préparer de tels copolymères. La suite de cet exposé résume ces différentes voies.

2. Synthèse des copolymères à blocs linéaires

La voie de synthèse des copolymères à blocs la plus répandue tant au niveau des laboratoires de recherche qu'industriellement est la polymérisation anionique. D'autres type de polymérisations peuvent être utilisées comme les polymérisation dites « vivantes », qu'elles soient cationique ou radicalaires [1]. Le plus souvent, la voie cationique est utilisée pour palier l'incapacité de la polymérisation anionique à obtenir des macromolécules à partir de certains monomères.

2.1. Copolymères à blocs par polymérisation anionique

Depuis sa découverte dans les années 50, la polymérisation anionique semble être l'outil idéal pour la synthèse de polymères avec une distribution de masses molaires étroite

ainsi que le contrôle de la masse molaire obtenue. Cette capacité provient essentiellement de l'absence des réactions de terminaison et de transfert de chaîne [2, 3].

Cette polymérisation s'effectue le plus souvent par l'intermédiaire de sites organométalliques, de carbanions et d'oxanions avec un contre-ion métallique. De par la nucléophilie des espèces propageantes les monomères qui possèdent un substituant électroactif et les monomères cycliques qui contiennent des hétéroatomes (oxiranes, lactones, siloxanes, *etc...* [4]) sont susceptibles d'être polymérisés par voie anionique. Cependant, la réactivité chimique des extrémités propageantes, notamment celle des carbanions, est très élevée et de nombreuses fonctions sont susceptibles de réagir avec elles (amines, alcool, *etc...*). Les composés organiques portant de telles fonctions ne sont donc pas compatibles avec cette méthode de polymérisation ce qui restreint non seulement la gamme des monomères polymérisables mais aussi celle des solvants utilisables. Dans le même ordre d'idée, cette réactivité nécessite l'élimination du milieu réactionnel de composés généralement considérés comme inertes tels que l'eau, le gaz carbonique, *etc...*, ce qui impose une purification très poussée des réactifs et des solvants utilisés. A ce prix, l'absence de réaction de transfert ou de terminaison permet de conserver les sites anioniques actifs après la consommation du monomère initial. Ainsi, l'ajout d'un nouveau monomère, pour les cas simples, ou d'autres stratégies de synthèse, permet d'obtenir des copolymères à blocs.

Les stratégies décrites ci-dessous sont les trois approches principales qui donnent accès à des copolymères triblocs de type ABA susceptibles de former des TPE.

Dans un premier temps, il est possible, si les monomères envisagés le permettent, de réaliser une addition séquentielle des entités à polymériser. Le premier monomère est consommé suivi par la polymérisation d'un second monomère. Après la consommation totale de ce dernier une nouvelle quantité du premier monomère est introduite [5]. Cette approche séquentielle requiert trois additions de monomères ce qui implique un accroissement de la probabilité de terminaison de chaînes en croissance à cause des impuretés probables contenues dans les monomères. Ceci peut conduire à la présence indésirable d'homopolymère A ou copolymères diblocs AB dans le matériau final. Un autre problème est lié au fait qu'il existe un sens d'addition privilégié d'un monomère sur l'extrémité active de l'autre. En effet, la nucléophilie des extrémités actives peut décroître d'un monomère à l'autre, si bien que par exemple, l'extrémité active issue du monomère A peut facilement s'additionner sur le monomère B mais pas l'inverse. Ceci est bien illustré

par le cas des copolymère poly(styrène-b-oxyéthylène) où l'on passe du styrène à l'oxirane et donc d'un carbanion à un oxanion. Une fois l'extrémité oxanion formée, il n'est pas possible de revenir au styrène et donc d'obtenir un tribloc. Ainsi, cette voie séquentielle n'est finalement souvent intéressante que pour obtenir des copolymères triblocs asymétriques de type ABC.

La seconde approche consiste à coupler deux chaînes copolymères diblocs AB « vivantes », en profitant de la réactivité élevée de l'extrémité fonctionnelle. Un tel copolymère dibloc vivant est obtenu par ajout séquentiel de monomères. L'introduction d'un agent de couplage porteur de deux fonctions susceptibles de former des liaisons covalentes avec les anions actifs conduit aux espèces triblocs symétriques désirées. L'avantage sur la première voie provient du nombre d'étapes limitées à deux. Cependant, la faible réactivité des bouts de chaîne pour de long polymères et la gestion de la stoechiométrie de la réaction de couplage peut se révéler délicate, ne serait-ce qu'en raison de l'incertitude qui prévaut dans la détermination de la masse molaire (moyenne en nombre) du copolymère dibloc vivant, si bien que le produit obtenu contient le plus souvent des espèces copolymères diblocs mélangées aux triblocs désirés. Des copolymères poly(styrène-b-isoprène/butadiène-b-styrène) (PS-PI-PS ou PS-PB-PS) propices aux comportements de type TPE ont été synthétisés selon cette voie [6]. Un copolymère dibloc de poly(styrène-b-diène) est synthétisé puis les blocs vivants sont couplés à l'aide du dichlorodiméthylsiloxane $((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$. Le même agent de couplage a été utilisé pour obtenir des triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) (PS-PDMS-PS) [7]. Une réaction d'hydrogénation sur un poly(butadiène-b-diméthylsiloxane-b-butadiène) avec un PB de type 1,4 permet d'obtenir un TPE de type poly(éthylène-b-diméthylsiloxane-b-éthylène) (PE-PDMS-PE) avec des parties rigides semicristallines.

La dernière voie utilise un amorceur difonctionnel à l'image d'un composé organométallique qui possède deux sites anioniques capables d'amorcer une polymérisation. La réaction se déroule alors par le bloc central avant d'ajouter le monomère souhaité aux extrémités. En plus de la pureté des monomères, une grande attention doit être apportée à l'amorceur utilisé afin qu'il produise un polymère difonctionnel dans les conditions expérimentales requises qui dépendent du triplet amorceur/solvant/monomère. Cette méthode permet par exemple l'obtention de triblocs avec pour partie centrale un polymère diénique et des blocs externes de styrène. Pour ce

faire, l'amorçage a été réalisé par le 1,3-bis(1-phényléthyenyl)benzène [8]. Un mécanisme semblable permet l'obtention de TPE contenant des parties externes méthacryliques [9-12]. L'utilisation d'amorceur difonctionnel procure la possibilité de réaliser des TPE uniquement à base de blocs méthacryliques [13-15]. Dans ce cas, la partie centrale est l'isooctyle acrylate dont la T_g est inférieure à la température ambiante. Ce genre de matériaux permet de s'émanciper des composés diéniques sujets à l'oxydation. Cependant, la miscibilité entre les blocs rigides et souples étant plus grande leurs propriétés mécaniques sont diminuées. L'utilisation de naphthalène de potassium ou de sodium permet d'obtenir des poly(oxyde d'éthylène-b-isoprène-b-oxyde d'éthylène) (POE-PI-POE) [16]. L'indispensable utilisation d'un solvant polaire nécessaire à la solubilisation de l'amorceur conduit à l'obtention d'un PI présentant une microstructure principalement de type 3,4.

2.2. Copolymères à blocs par polymérisation cationique

Les progrès réalisés en polymérisation cationique ont permis d'utiliser cette méthode de polymérisation pour contrôler l'architecture moléculaire des polymères obtenus. Le potentiel de cette voie de polymérisation s'est révélé suite à la découverte de la polymérisation cationique vivante d'éthers de vinyle dans les années 80 [17, 18]. Il est important de souligner que certains monomères tels que l'isobutylène et les alkyles de vinyle éther sont polymérisables uniquement par la voie cationique. Dans ce type de polymérisation, l'extrémité active propageante est constituée par un carbocation qui peut être généré en utilisant, par exemple, un amorceur cationique avec un monomère vinylique [19]. La grande difficulté de ce type de réaction réside dans l'utilisation de ce carbocation. En effet, cette espèce très réactive et instable participe à de nombreuses réactions parasites (réarrangement du carbocation, terminaison ou transfert de chaîne). Le caractère nucléophile des monomères utilisés est largement préjudiciable mais les réactions secondaires peuvent être atténuées en stabilisant l'espèce réactive par l'utilisation d'un contre-ion approprié ou d'une base de Lewis particulière selon le système. Les monomères polymérisables par la voie cationique sont restreints avec notamment l'isobutylène, les éthers de vinyle, le styrène et ses dérivés possédant un groupe électrodonneur, le N-vinylcarbazole et certains monomères cycliques contenant des hétéroatomes.

Cependant, de nombreux copolymères triblocs symétriques ou non ont été obtenus à partir des monomères cités ci-dessus. Dans la plupart des cas la stratégie développée est celle comprenant un amorceur difonctionnel comme le *p*-dicumylméthyléther [20] avec

deux additions successives de monomères. Parfois le passage du monomère A au monomère B n'est pas direct à cause de leur différence de réactivité. Une stratégie consiste à introduire une molécule pour terminer la croissance de la chaîne centrale et augmenter par cet intermédiaire la réactivité des extrémités de celle-ci. Des copolymères triblocs de poly(α -méthylstyrène-isobutylène- α -méthylstyrène) (PaMeS-PIB-PaMeS) et poly(*p*-méthylstyrène-isobutylène-*p*-méthylstyrène) (PpMeS-PIB-PpMeS) ont ainsi été obtenus en fonctionnalisant les extrémités vivantes pour les rendre plus réactives et en augmentant la température de réaction (-60°C au lieu de -78°C) avant l'introduction du second monomère [21-23]. D'autres copolymères avec pour parties rigides du poly(*p*-tertiobutylstyrène) ou du polystyrène ont été synthétisés [20, 24]. Le plus souvent la réaction est conduite avec du TiCl₄ comme activateur de l'amorceur, de la 2,6-di-tertiobutylpyridine comme piège à protons et du diméthylacétamide en tant que donneur d'électrons. L'ajout de méthanol permet de réaliser une réaction de terminaison. De nombreux autres copolymères sont obtenus avec par exemple le poly(2-méthyl-2-oxazoline-*b*-tétrahydrofurane-*b*-2-méthyl-2-oxazoline) [25]

L'utilisation d'un agent de couplage entre deux copolymères diblocs est aussi viable pour l'obtention de triblocs symétriques dans le cadre de la polymérisation cationique. Les agents qui permettent le couplage sont souvent des composés non capables d'homopolymériser. Les principaux succès (PS-PIB-PS et PaMeS-PIB-PaMeS) ont été obtenus avec des dérivés du *p*-dicumylméthyléther [26].

2.3. Copolymères à blocs par polymérisations radicalaires contrôlées

De nombreux monomères vinyliques peuvent être polymérisés et copolymérisés par polymérisation radicalaire dans des conditions expérimentales moins contraignantes comparées aux polymérisations ioniques. Cependant, le désavantage de ce type de polymérisation réside dans le faible contrôle de la polydispersité et des caractéristiques moléculaires des polymères à cause des réactions de terminaison et de transfert présentes.

D'importants progrès dans la polymérisation radicalaire ont permis le développement de méthodes de synthèse qui limitent ces réactions indésirables [27]. Parmi ces méthodes, les deux plus importantes utilisent soit des radicaux stables comme les nitroxydes en tant qu'agents de terminaisons réversibles pour contrôler le procédé (NMP pour Nitroxide Mediated Polymerization) [28, 29] soit des complexes de métaux de

transition comme le complexe CuX/bipyridine qui par une action catalytique réversible incluant un transfert d'atome stabilise les radicaux intermédiaires (avec X un atome d'halogène, ATRP pour Atom Transfer Radical Polymerization) [30-32].

La découverte de ces techniques permet un contrôle des réactions de polymérisation et donne accès à la synthèse de copolymères à blocs à architecture définie. L'importante variété des monomères susceptibles d'être utilisés laisse libre cours à la synthèse de nombreux nouveaux copolymères à blocs.

2.3.1. Copolymères par Nitroxide Mediated Polymerization

Dans le cas de la NMP, une désactivation réversible des chaînes en croissance est obtenue par formation d'une liaison covalente [33]. Cette liaison C-ON est stable à basse température avec la possibilité de subir un clivage homolytique à haute température. Cette rupture donne naissance à une espèce nitroxyde radicalaire et à un macroradical dont la taille va augmenter par ajout de nouvelles unités monomères. Ce dernier, par formation d'une liaison covalente avec le radical nitroxyde crée une forme « dormante » des chaînes en croissance. Ceci s'effectue de façon cyclique et donne lieu à une faible concentration en radicaux libre ce qui limite les réactions parasites. De nombreux monomères tels que les styréniques, diéniques et acryliques ont pu être polymérisés à l'aide de l'agent nitroxyde approprié [34, 35]. Ce procédé a aussi pu être amélioré par l'utilisation d'un type de molécules, les alcoxyamines, capables de générer à la fois les radicaux libres et les radicaux nitroxyde et donc utilisables comme amorceurs de polymérisation [36].

2.3.2. Copolymères par Atom Transfer Radical Polymerization

En ce qui concerne l'ATRP, un composé basé sur un métal de transition joue le rôle d'agent support d'un atome halogène dans une réaction redox réversible. Cet atome métallique, par exemple le cuivre, est en balance constante entre différents états d'oxydation par transfert réversible d'atomes d'halogènes. L'arrachement de ces halogènes au substrat organique sur lequel ils sont fixés génère la formation de radicaux qui peuvent réagir avec un monomère et ainsi former une espèce propice à la propagation des chaînes polymères. L'étape de propagation consiste en une série d'addition de monomères aux radicaux. La forme halogénée des chaînes polymères représente la forme dormante des

radicaux de propagation. L'équilibre entre forme active et forme dormante permet le contrôle de la concentration en radicaux et donc celui de la polymérisation.

Traditionnellement l'obtention de copolymères triblocs de type ABA s'effectue par l'intermédiaire d'un amorceur difonctionnel avec l'addition en deux étapes des monomères désirés. De nombreux amorceurs de ce type ont été décrits dans la littérature [27]. Ainsi, le poly(méthacrylate de méthyle-*b*-*n*-acrylate de butyle-*b*-méthacrylate de méthyle) est synthétisé par addition séquentielle des deux monomères avec pour amorceur le 1,2-bis(2-bromopropionyloxy)éthane. Le même amorceur aussi utilisé avec du CuBr complexé à l'aide de la 4,4'-di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridine permet d'obtenir des copolymères avec pour partie centrale le poly(2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate). De nombreux autres copolymères présentant des distributions de masses étroites (de 1,2 à 1,5 selon les monomères utilisés) ont été obtenus à l'aide de divers couples métal de transition/agent complexant.

Dans ce cadre ont été présentées les principales voies de synthèse de copolymères à blocs. La combinaison de ces types de chimie de polymérisation avec celle non discutées ici telles que la polymérisation par transfert de groupe et la polymérisation par métathèse de monomères cycliques permet d'atteindre de nouvelles structures macromoléculaires. Toutefois, seules certaines méthodes ont été transférées dans un petit nombre de cas dans le monde industriel. Les raisons de ce succès relatif tiennent dans le coût relativement élevé de ces méthodes, la difficulté à atteindre des rendements de conversion élevés en monomères, la pollution des produits obtenus par des espèces polymères parasites telles que les homopolymères ou les diblocs. Dans le domaine des applications industrielles, la voie privilégiée semble être le couplage de macromolécules possédant une/des fonctions réactives comme nous allons le montrer dans la suite du texte.

3. Synthèse de copolymères par extrusion réactive

L'extrusion réactive se présente comme un excellent moyen pour la mise en œuvre de polymères dans le but de conduire diverses réactions qui peuvent être des réactions de polymérisation, de greffage ou de fonctionnalisation. L'extrudeuse présente l'avantage d'être un réacteur continu ne nécessitant pas l'utilisation de solvant. Les polymérisations en masse de monomères tels que le styrène [37, 38], le méthacrylate de méthyle, le lactame

[39] ou le lactide ont été réalisées avec succès lors d'une étape d'extrusion. De plus, du point de vue du mécanisme réactionnel, de nombreux types de polymérisation ont été effectuées au sein d'extrudeuse telles que les polymérisations radicalaires, ionique [40] ou par métathèse et ouverture de cycles [41].

Dans les premiers temps, pour obtenir une synergie de différents types de polymères, un mélange de ceux-ci a été essayé. Cependant, rares sont les paires de polymères totalement miscibles. Le plus souvent, avec une enthalpie de mélange positive, les interactions entre les composants du mélange sont trop faibles pour compenser la dissociation de chacune des phases et le mélange ne se fait pas. Pour pallier cet inconvénient, la compatibilisation est employée afin d'obtenir des structures de mélanges stables et révélant le meilleur des propriétés des différents matériaux mis en œuvre. Les agents compatibilisants utilisés sont des copolymères à blocs ou greffés. Ces derniers peuvent être introduits tels quels ou bien formés *in-situ* à l'interface à l'aide de polymères portant des fonctions chimiques antagonistes. Ce dernier procédé fait l'objet de nombreuses études en ce qui concerne son mécanisme d'action sur la compatibilisation du mélange et l'adhésion entre les phases. La proportion de copolymère nécessaire à la stabilisation de la dispersion des deux homopolymères est très faible. Par exemple, dans la cas d'un mélange PS et PMMA, 2% d'agents compatibilisants synthétisés *in-situ* [42] suffisent pour obtenir un système stable. Ainsi, de nombreuses études expérimentales ont permis la mise au point de matériaux aux propriétés nouvelles [43]. Pour ce faire, la réaction à l'interface doit être rapide afin de stabiliser les gouttelettes créées par le cisaillement. Des études cinétiques ont donc été réalisées desquels nous pouvons déduire que l'ordre de réactivité des polymères fonctionnalisés à l'état fondu est le même qu'en voie solvant [44] avec au premier plan la réaction entre l'anhydride maléique et une amine aliphatique.

Plus récemment, l'extrusion réactive s'est révélée être un outil capable de produire une quantité élevée de copolymères voire de réaliser la consommation complète de l'espèce réactive minoritaire [45-50]. Grâce à ces études, de nouvelles perspectives s'ouvrent à l'extrusion telles que la synthèse de copolymères sans solvant et économiquement avantageuse.

3.1. Premières approches

Dans un premier temps sont apparus des modèles théoriques de la réactivité des chaînes polymères fonctionnalisées à leurs extrémités. Les réactions qui se produisent à une interface modélisée plane en l'absence de cisaillement sont soumises à divers phénomènes. Dans une première étape, comme en voie solvant, la cinétique de formation des copolymères est fonction de la vitesse de réaction entre les groupes réactifs. Dans une deuxième étape la vitesse de la réaction peut être contrôlée par des phénomènes de diffusion car les copolymères formés stabilisent cette interface et les sites réactifs doivent donc franchir cette zone de recouvrement. Les homopolymères présents doivent donc adopter une configuration étirée entropiquement défavorisée pour s'immiscer à l'interface. La barrière de potentiel à franchir est alors d'autant plus importante que la longueur des copolymères déjà formés est importantes [51-53]. Ainsi, la réaction peut être contrôlée par un régime de diffusion lorsque les macromolécules sont suffisamment longues avec des réactivités élevées.

3.2. Comportement à l'interface

Afin de comprendre les mécanismes auxquels l'interface est soumise lors de réactions entre macromolécules, différentes équipes ont réalisé des mélanges grossiers de polymères monodisperses amorphes qu'ils ont chauffés au dessus de leurs températures de transitions vitreuses en l'absence de cisaillement. Une étude révélatrice présente le suivi par microscopie électronique à transmission d'une interface entre un mélange de PS fonctionnalisé amine ($17\,000\text{ g.mol}^{-1}$) et un PMMA fonctionnalisé anhydride ($30\,000\text{ g.mol}^{-1}$) lors d'un recuit à 200°C . Force est de constater que l'évolution de l'interface au cours du temps conduit à des instabilités qui vont se concrétiser en une organisation de copolymères à blocs (Figure 2) [54].

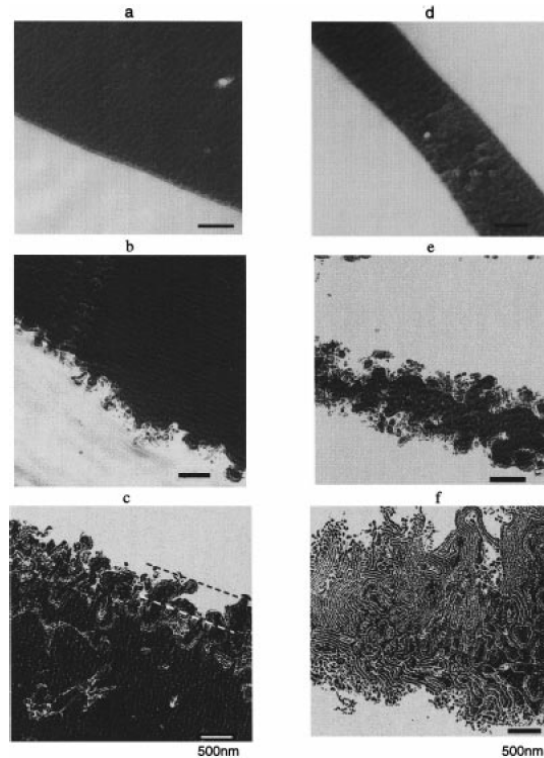


Figure 2: Evolution de la morphologie d'un mélange de PS-NH₂ et PMMA-Anhydride lors d'un recuit à 200°C pour des temps de réaction de 0min (a) et (d), 20min (b) et (e) et 60min (c) et (f). Les clichés de gauche est représentent une interface large contrairement aux clichés de droite [54]

La quantité de copolymères formée à l'interface correspond à un taux de recouvrement supérieur à la valeur de saturation théorique. Celle-ci est fonction de la composition et de la taille des chaînes et est estimée être entre 0,1 et 0,4 chaîne/nm² [54-60].

Les déformations de l'interface observées seraient dues à des fluctuations locales de la courbure de celle-ci dont la cause est attribuée à des phénomènes thermiques [54]. Ceci est couplé à la modification de la tension interfaciale qui a lieu lors de la formation de copolymères. En effet, cette tension interfaciale diminue avec la formation de copolymères jusqu'à des valeurs nulles ou négatives. Le retour à une tension interfaciale positive s'effectue par l'intermédiaire des fluctuations observées [55, 61]. Ces phénomènes font que la formation de copolymères peut se poursuivre après la saturation de l'interface. En effet, cette dernière est déstabilisée suite aux phénomènes entropiques qui ont lieu et une génération spontanée de nouvelles aires interfaciales a lieu. La cinétique de réaction et le taux de conversion à l'interface sont les principaux facteurs qui régissent l'amplitude de fluctuation de l'interface qui peuvent varier de quelques nanomètres à des centaines de nanomètres.

3.3. Cinétique de la réaction chimique

Certaines études [46, 47, 58, 62] ont permis de confirmer que la cinétique de réaction entre polymères fonctionnalisés dépend principalement de la réactivité des groupes réactifs tant sur les systèmes statiques que dynamiques. Le second paramètre influant est la structure des chaînes polymères. Ainsi, les fonctions réactives situées aux extrémités réagissent plus rapidement que celles situées le long des chaînes [59, 63].

Deux cas se dégagent en ce qui concerne la cinétique de réaction entre les groupes fonctionnels situés aux extrémités des chaînes polymères. Tout d'abord nous avons le cas des cinétiques contrôlées par la vitesse de réaction lorsque les groupes fonctionnels sont très réactifs et avec une masse molaire inférieure à 50 000 g.mol⁻¹. En dehors de ces conditions, les réactions interfaciales deviennent gouvernées par les phénomènes de diffusion comme souligné plus haut.

Une étude concernant la cinétique de réaction contrôlée par la réaction a été réalisée en fonction de la masse molaire d'un des polymères. Les copolymères obtenus à l'interface entre du PMMA fonctionnalisé anhydride et le PS portant un groupe réactionnel amine terminal avec des masses molaires de 15 000 ou 28 000 g.mol⁻¹ ont été étudiés [60]. Il s'avère qu'une plus grande quantité de copolymères est formée à l'interface dans le cas des chaînes courtes alors qu'un plateau est atteint lorsque les chaînes les plus longues sont testées. Ceci peut s'expliquer par une dilution des espèces réactives lorsque la taille des macromolécules augmente ce qui ralentit la cinétique et affaiblit le phénomène de fluctuations à l'interface [55, 58, 59]. En quelque sorte, la barrière de potentiel à franchir pour accéder à l'interface est trop importante [51]. De plus, l'augmentation de la taille des chaînes et la ségrégation entre les espèces [56] entraînent une diminution de l'épaisseur de l'interface disponible pour la réaction [64].

Parallèlement, un régime de contrôle par diffusion des réactions à l'interface a été observé pour des systèmes de hautes masses molaires entre des chaînes fonctionnalisées terminales de PMMA-Anhydride et PS-NH₂ (de masse molaire respectives 93 000 et 10 000 g.mol⁻¹) et PS-OH et PMMA-COCl₂ (de masse molaire respectives 70 000 et 15 000 g.mol⁻¹) [65].

Nous pouvons donc conclure de ce paragraphe que la cinétique de réaction de greffage est favorisée pour les petites chaînes de polymères réactifs. De plus, le mélange de

polymères réactifs identiques mais de masses molaires différentes permet de mettre en évidence le greffage préférentiel des chaînes de taille inférieures [66].

3.4. Comportement des copolymères à l'interface et effet du cisaillement

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence des copolymères formés à l'interface au début de la réaction peut accroître la difficulté de réaction des fonctions restantes. Il faut souligner que la morphologie des copolymères formés joue sur leur capacité à stabiliser l'interface. Les copolymères symétriques sont en effet plus stables à l'interface, alors que les copolymères asymétriques ont tendance à s'agréger sous forme de micelles. Ainsi, le dégagement des copolymères de l'interface dépend non seulement de leur masse molaire, mais aussi de leurs caractéristiques moléculaires (symétrie, nombre de branche greffées, ...) [58, 60].

L'effet du cisaillement a aussi son importance dans ce type de réaction. Les constantes de réaction apparentes mesurées entre des fonctions amine et anhydride (PMMA et PS) sont plus importantes en présence de cisaillement comparé à des expériences réalisées en mode statique [59]. Les auteurs mettent en avant deux phénomènes pour expliquer ces résultats. D'une part, le cisaillement augmente la probabilité de collision des chaînes et d'autre part le volume d'interface créé est nettement plus important sous cisaillement [67]. Finalement, l'effet de « pull-out » des copolymères de masses molaires élevées depuis l'interface est facilité par les forces induites par le cisaillement [68, 69].

La synthèse de copolymères greffés a pu être réalisée à partir d'un mélange de PS-NH₂ avec 30% en masse de PI-Anhydride avec une masse molaire moyenne pour les deux de 25 000 g.mol⁻¹. Après 10 minutes de réaction à 180°C la totalité des chaînes de PI sont greffées [49]. En sortie de filière, le mélange final d'organise en des phases cylindriques de copolymères à blocs contenant les homopolymères de PS restant.

4. Des copolymères à base de polydiméthylsiloxane

Les polysiloxanes sont des macromolécules dont l'ossature de base est la répétition de la liaison silicium-oxygène (-Si-O-). La tétravalence de l'atome de silicium fait qu'il peut former, afin de respecter la règle de l'octet, deux liaisons avec des groupes pendants à

base de carbone pour aboutir à des polydiorganosiloxanes. Industriellement, le groupement méthyle est le plus répandu. Bien que les groupements plus volumineux soient thermodynamiquement défavorables à l'obtention de chaînes polymères de hautes masses, des entités latérales telles que les fonctions phényle et trifluoropropyle sont largement utilisées.

Afin de clarifier les propos, il est nécessaire de revenir sur la terminologie employée dans le monde de ces polymères. La première apparition du terme « silicone » remonte au début des années 1900. Kipping travaillait alors sur des composés contenant un atome de silicium central qui est à la fois disubstitué par des entités hydrocarbonées et possède une double liaison avec un atome d'oxygène. Par analogie avec la famille des cétones Kipping utilise le terme de silicone. Les investigations de cet auteur le conduisent à émettre l'hypothèse qu'il serait possible d'obtenir ces silicones par déshydratation de diols géminés sur l'atome de silicium, à la manière des diols géminés hydrocarbonés. Toutefois, les produits isolés furent identifiés comme étant des composés de haute masse molaire avec enchaînement de la liaison Si-O [70]. Abusivement, le terme de silicone fut aussi utilisé pour désigner ces molécules, et, par extension, tous les composés polymères avec ce type de liaison comme structure de base. L'appellation de silicone est par la suite devenue un terme commercial pour représenter des polymères ou élastomères avec pour chaîne principale la répétition de la liaison Si-O. Cependant, cette appellation est scientifiquement inadéquate et le terme employé pour désigner ces polymères est « polysiloxane » qui peut être complété par la désignation des groupes latéraux dont ils sont composés tel que le polydiphénylsiloxane par exemple.

Il faut attendre les années 1930 pour voir les prémices du développement commercial du polydiméthylsiloxane. Ce délai entre la découverte de macromolécules basées sur l'enchaînement de liaisons siloxanes en tant que sous-produits d'une réaction organique et leur développement provient de l'intérêt porté par Kipping sur la caractérisation des molécules de petites masses et non sur le potentiel éventuel de l'utilisation des polymères et de la réaction de polymérisation mise à jour [71]. De plus, les monomères nécessaires à l'obtention de ces matériaux n'étaient pas encore disponibles à l'échelle industrielle. Durant cette période, en parallèle du développement de la chimie des polymères, une compétition prend place entre des laboratoires internationaux afin de développer des monomères et polymères d'organosiloxanes. Le premier brevet visant

l'obtention d'organosiloxane dans un but commercial revient à Andrianov en 1939 [72] suivi peu de temps après par Rochow de la société General Electric [73] et Muller de la société VEB Silikonchemie [74]. Ce sont les travaux de ces deux derniers qui représentent l'avancée la plus significative quant à la synthèse d'organochlorosilanes utilisables pour la synthèse de polysiloxanes en décrivant le « procédé direct ». Cette méthode est, de nos jours encore, la voie prépondérante afin d'aboutir à des composés organosilanes qui sont les briques élémentaires pour la préparation de polysiloxanes. Selon ce procédé un réactif de type halogénure d'alkyle est introduit dans un lit fluidisé de silicium contenant un catalyseur à base de cuivre afin de former un mélange complexe d'organosilanes qui seront séparés par distillation. Parmi les produits obtenus, 75 à 90% sont des dialkyldichlorosilanes, les autres produits sont essentiellement des chlorosilanes d'alkyle et trichlorosilanes d'alkyles. Ces derniers peuvent être convertis en dichlorosilanes de dialkyles selon des réactions de « redistribution » qui consistent en un traitement thermique avec utilisation de catalyseurs tel que le chlorure d'aluminium. Les principaux défauts de cette synthèse résident d'une part dans l'utilisation de composés chlorés et d'autre part dans la nécessité d'avoir du silicium métallique en tant que réactif. Ce dernier est préparé par réduction carbothermique d'un silicate naturel (le plus souvent le quartz) avec une importante dépense d'énergie afin de rompre les liaisons Si-O qui sont recomposées lors de l'étape d'hydrolyse des chlorosilanes avec libération d'acide chlorhydrique. De nombreux efforts sont donc encore d'actualité afin d'améliorer cette voie de synthèse [75-78].

4.1. Propriétés des polysiloxanes

Parmi les différentes particularités qui gouvernent les caractéristiques des polysiloxanes il est à noter l'importance de la taille de l'atome de silicium par rapport à celui d'oxygène (rayons atomiques : $r_{\text{Si}}=1,17 \text{ \AA}$; $r_{\text{O}}=0,66 \text{ \AA}$). La mesure expérimentale de la liaison Si-O ($1,64 \text{ \AA}$) comparée à la somme des rayons covalents des atomes engagés ($1,83 \text{ \AA}$) dénote la complexité de cette liaison interatomique qui revêt un caractère différent de celui d'une liaison simple σ . De plus, la grande différence d'électronégativité entre les atomes constitutifs confère à cette liaison un caractère ionique de 40 à 50% selon les modèles empiriques de calcul utilisés (électronégativité selon Pauling : $\chi_{\text{Si}}=1,8$; $\chi_{\text{O}}=3,5$). Finalement, les auteurs sont partagés quant à l'origine exacte du caractère partiel de double liaison affiché. Certains auteurs attribuent ce comportement à l'interaction supplémentaire des électrons π libres issus des orbitales p de l'oxygène avec les orbitales de faibles

énergies d du silicium $((p(O) \rightarrow d(Si))_{\pi})$ [79]. De nombreux autres auteurs envisagent ce caractère comme la résultante du fort caractère ionique de la liaison Si-O et donc de l'hyperconjugaison négative de type $(p(O) \rightarrow \sigma^*(Si-X))_{\pi}$ où X est un atome quelconque lié au silicium [80]. Ainsi se trouve justifiée la nécessité d'apporter plus d'énergie afin de procéder à la dissociation homolytique de la liaison Si-O ($108 \text{ kcal.mol}^{-1}$) comparativement à la liaison carbone-carbone (83 kcal.mol^{-1}) et carbone-oxygène (85 kcal.mol^{-1}), ce qui explique la stabilité thermique des polysiloxanes en atmosphère neutre. Cependant, le caractère semi-ionique de la liaison Si-O rend les polysiloxanes sensibles aux attaques électrophiles et nucléophiles. Au-delà de leur implication dans la stabilité de la liaison siloxane, l'existence d'orbitales d vacantes pour les atomes de silicium affectent profondément la chimie des siloxanes. Celles-ci seraient certainement à l'origine de la capacité des matériaux à base de silicium à dissiper l'énergie thermique, électrique et de rayonnement.

Ces considérations sur la longueur et le type de liaison qu'est Si-O ainsi que les différences avec la liaison Si-C sont à l'origine d'une propriété remarquable du squelette de ce type de polymère, sa flexibilité. D'une part, la longueur de la liaison Si-O est à l'origine d'une importante séparation spatiale des substituants organiques de la chaîne polysiloxane. Ceci se traduit par une diminution de la gêne stérique engendrée par les groupements latéraux et permet ainsi une plus libre rotation de ces derniers. Par exemple, la rotation des groupements méthyles du PDMS a pu être détectée à des températures aussi faibles que -196°C [81] ; aussi, la mobilité des groupements phényles expliquerait qu'une relaxation de type β a lieu dans le poly(méthylphénylsiloxane) à -123°C , soit une centaine de degré au dessous de sa température de transition vitreuse [82]. D'autre part, l'angle formé par l'enchaînement Si-O-Si correspond à un très faible minimum d'énergie. Ainsi, la linéarisation de l'enchaînement Si-O-Si ne demande que $1,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [83]. Aussi, les angles dans les polysiloxanes varient généralement de 140 à 150° , contrairement aux angles formés par les enchaînements O-Si-O qui sont moins flexibles et peuvent varier, selon les entités chimiques liées à l'atome de silicium, de 102 à 112° [84]. Les chaînes de polyorganosiloxanes présentent donc une grande capacité à ne pas accumuler de tension interne grâce à des mouvements locaux de rotation et de flexion.

Une propriété caractéristique des polysiloxanes réside dans leur importante élasticité présente même à de faibles températures. Cette observation s'explique par la faiblesse des interactions intermoléculaires. Des mesures rhéologiques ont démontrés que l'énergie d'activation à l'écoulement de ces polymères est généralement faible, ce qui tend

à prouver que seules de petites forces de friction sont associées à l'écoulement des molécules les unes par rapport aux autres. Cependant, cette valeur augmente en fonctions de la taille des substituants et de l'indice de polymérisation, notamment dans le domaine des faibles masses molaires. Cette dépendance vis-à-vis de l'indice de polymérisation disparaît pour aboutir à une constante pour des polymères de haute masse molaire [85, 86]. La deuxième composante de la force de Van der Waals entre chaînes voisines est faible pour ces polymères. Ceci se manifeste par la facilité avec laquelle ces composés présentent un écoulement visqueux sous faible contrainte et un étonnant comportement newtonien (pour le PDMS) avec une faible dépendance entre le viscosité et la température même lorsque de hautes masses molaires sont considérées. Ces observations macroscopiques découlent de cinq principaux points responsables des faibles interactions intermoléculaires [87] :

- une structure de chaîne hélicoïdale régulière conservée même à de faibles températures avec des substituants dirigés vers l'intérieur et l'extérieur de l'hélice ;
- des interactions de faibles intensités entre les substituants organiques voisins ;
- un écrantage du squelette du polymère par les substituants qui peuvent réaliser de libres rotations autour de la liaison Si-C ;
- un volume libre relativement important entre les segments de chaînes voisins résultant de la forte mobilité des substituants ;
- ainsi que des interactions inter-chaînes fortement réduites de part la faible interpénétration des molécules voisines et une faible probabilité d'enchevêtrement jusqu'à de hauts degrés de polymérisation ($M_c \sim 35\,000 \text{ g.mol}^{-1}$).

4.2. Obtention des polysiloxanes

La synthèse industrielle de polysiloxanes depuis les monomères hydrolysables précédemment décrits se déroule en deux étapes (Figure 3). Tout d'abord ces monomères, principalement le dichlorodiméthylsilane, sont soumis à une polycondensation par hydrolyse ou méthanolyse qui conduit à l'obtention d'un mélange d'oligomères linéaires et cycliques. Ensuite, ces oligomères sont convertis en polymère de masse molaire désirée soit par polycondensation des courtes chaînes de polysiloxanes α,ω -fonctionnalisées hydroxyle, soit par polymérisation par ouverture de cycle des oligomères cycliques. La

sélectivité de la première étape de ce procédé quant à l'obtention d'oligomères cycliques ou linéaires a été largement accrue [88].

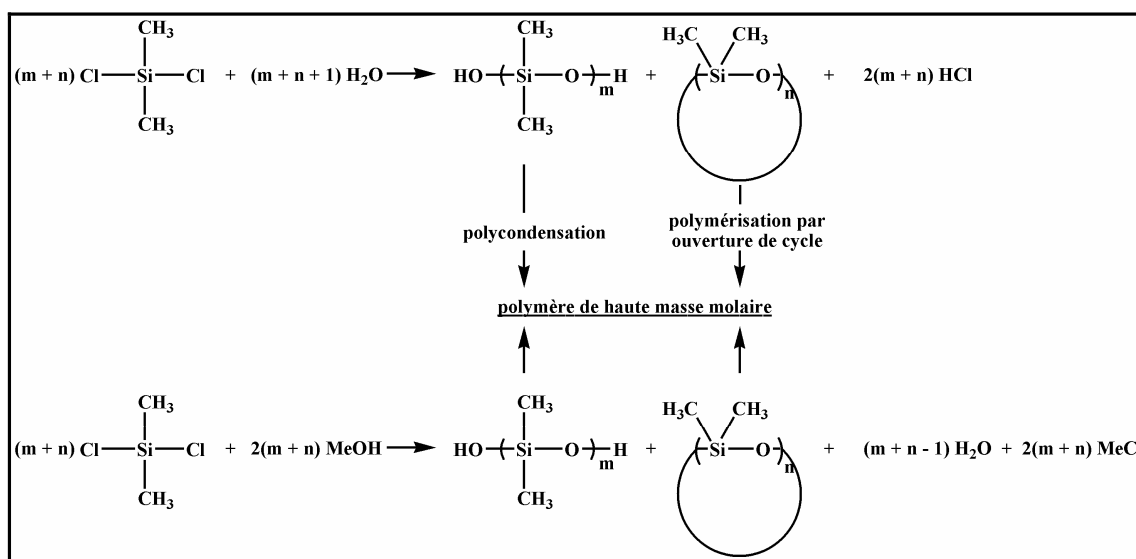


Figure 3: voies générales de synthèse des polydiméthylsiloxanes de hautes masses molaires

4.2.1. Polycondensation

La voie de synthèse qu'est la polycondensation se subdivise en quatre catégories. Une première consiste en l'hydrolyse-condensation des monomères de type chlorosilane. Les réactifs fonctionnalisés silanols qui peuvent être obtenus par l'hydrolyse des chlorosilanes sont impliqués soit dans une polycondensation homofonctionnelle silanol-silanol soit dans une réaction avec d'autre groupements réactifs dans le cadre d'une polycondensation hétérofonctionnelle silanol-autre. Finalement certaines voies de synthèse permettent de s'absoudre de l'utilisation de composés fonctionnalisés hydroxyle.

4.2.1.1. Polycondensation hydrolytique des chlorosilanes

La polycondensation hydrolytique des composés de type chlorosilane se présente sous la forme de deux étapes réversibles successives qui consistent tout d'abord en l'hydrolyse d'une fonction chlorosilane en fonction silanol qui va se condenser sur une nouvelle fonction chlorosilane (Figure 4).

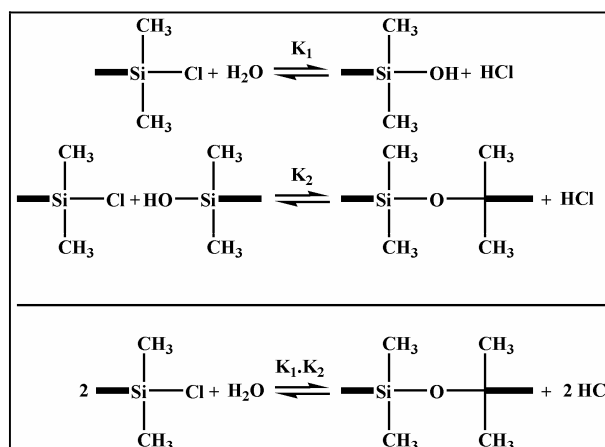


Figure 4: Polycondensation hydrolytique des chlorosilanes

La thermodynamique étudiée dans le cas de condensation de triorganochlorosilanes montre que la réaction de condensation est largement favorisée [89]. L'un des désavantages majeurs de cette voie de polycondensation réside dans la production d'importante quantité d'acide chlorhydrique. Lorsque la solution se concentre en acide, l'activité thermodynamique de cette espèce est supérieure à celle de l'eau. Ainsi, un équilibre se crée entre les espèces finales obtenues et la solution saturée en acide ce qui aboutit à la non-hydrolyse d'une certaine quantité de chlorosilane. De plus, les molécules d'acide chlorhydrique produites sont hydratées ce qui se traduit par un fort dégagement de chaleur.

De par son caractère réversible, la réaction de condensation conduite en phase gazeuse avec un excès d'eau présente aussi une conversion incomplète d'alkylchlorosilane.

4.2.1.2. Polycondensation des silanols

Les silanols sont des intermédiaires très utilisés dans la synthèse de polysiloxanes. En effet, ces composés peuvent se condenser avec de nombreuses fonctions chimiques, notamment eux-mêmes. La polycondensation homofonctionnelle de silanol a donc été largement étudiée car cette réaction peut être considérée comme une étape importante lors de la polycondensation hydrolytique et de plus les procédés qui consistent en une extension de chaîne de polysiloxanes se font, le plus souvent, selon cette réaction.

Le comportement chimique des silanols dépend de leur structure. Leur réactivité augmente avec le nombre de groupements hydroxyles liés à l'atome de silicium. Ainsi, le méthylsilanetriol n'a pas encore été isolé et le diméthylsilanediol n'est obtenu qu'avec difficulté. Cependant, certains composés dihydroxylés sont stables, à l'image du

diphénylsilanediol. L'importante réactivité des monomères de type polyols peut s'expliquer par l'hyperconjugaison négative que présente la liaison siloxane. Cet effet est d'autant plus important lorsque la densité électronique de l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle est accrue comme dans le cas de la formation d'une liaison hydrogène entre le groupement silanol et une base.

Les données thermodynamiques présentent un équilibre qui favorise la polycondensation par formation de liaisons siloxanes avec une faible exothermie. Les données concernent généralement la condensation de composés de type triorganosilanol. La cinétique de cette réaction de condensation est diminuée lors d'utilisation de solvants capable de stabiliser la fonction silanol par liaison hydrogène (*e.g.* comparaison de la constante d'équilibre dans le dioxane comparée à celle dans le dichlorométhane).

La réaction de polycondensation entre des espèces silanediols est fortement influencée par la taille de ces composés. Ainsi, cette polycondensation présente des divergences par rapport à la théorie de Flory concernant une polycondensation idéale dans laquelle l'ensemble des fonctions réactives est d'égale activité. Dans le cas du dimethylsilanediol qui polycondense trente cinq fois plus rapidement que son dimère dans le dioxane [90] cette différence de cinétique peut s'expliquer par la notion d'hyperconjugaison négative. Cependant, la diminution de réactivité des α,ω -dihydroxyoligosiloxanes en fonction de leur longueur de chaîne avec divers systèmes catalytiques [91-93] provient d'un autre facteur. En effet, par opposition au cas idéal de la théorie de Flory qui conduit à une distribution gaussienne de la distribution des masses molaires avec une valeur limite de 2 pour la polydispersité, la polycondensation d'oligosiloxanediols suit une distribution de masse selon la loi de Poisson avec une polydispersité plus faible. Les auteurs expliquent la diminution de la vitesse de polycondensation lors de l'augmentation de la longueur de chaîne polymère sur la base d'un modèle d'interpénétration de chaîne et de diminution de probabilité de rencontre des fonctions portées par les extrémités de chaînes lorsque la taille de ces dernières augmente. Dans le cas de polycondensations catalysées par des espèces acides dans un solvant inerte ou en masse, cet effet de dépendance de la réactivité avec la masse des chaînes s'expliquerait par une catalyse intramoléculaire entre les groupements silanols eux-mêmes. En effet, les auteurs montrent qu'un oligomère α,ω -diol de cinq unités réagit bien plus rapidement que son analogue ne contenant qu'une seule fonction silanol [94]. Cet effet d'auto-catalyse par les extrémités de chaînes silanols diminue avec l'augmentation de taille des chaînes ce qui implique une réactivité plus importante des oligomères courts et conduit

donc à des distributions de masses molaires plus étroites. De même, une plus importante réactivité des oligomères s'explique dans le cas d'une catalyse avec l'hydruure de calcium par une affinité plus importante de ces espèces avec la surface des particules de catalyseur [91].

Cependant, la polycondensation de silanediols ne conduit pas uniquement à l'obtention d'espèces linéaires de hautes masses molaires. En effet, des espèces cycliques sont aussi formées lors de ces réactions. La formation de ces composés est favorisée lors de réactions en milieux dilués dans lesquels les condensations intramoléculaires sont privilégiées par rapport aux condensation intermoléculaire [94].

Il faut souligner que certains systèmes catalytiques permettent d'obtenir sélectivement des polysiloxanes linéaires. Des catalyseurs solides acides [95, 96] et les chlorures de phosphonitrile [97, 98] en sont les principaux représentants.

Lors de la polycondensation de polysilanols un phénomène de réorganisation des chaînes polymères est aussi observé [99, 100]. Bien que ce phénomène soit mineur dans le cas d'un système catalytique à base d'un acide fort protique dans un solvant inerte [99] il a tout de même été observé lors de l'utilisation d'un acide plus faible de type acide trifluoroacétique. La dismutation peut aussi avoir lieu en présence de molécules d'eau [100].

La polycondensation de polysilanols présente un mécanisme et une cinétique qui dépendent du système catalytique utilisé.

Les réactions effectuées en présence d'acides protiques forts sont caractérisées par un second ordre pour le monomère silanediol et un premier ordre pour l'acide. Les auteurs déduisent de ces données l'existence d'une forme protonée de la fonction silanol qui serait l'étape cinétiquement déterminante [90]. L'augmentation de l'effet stérique des substituants organiques de l'atome de silicium s'accompagne d'une diminution de la vitesse de réaction. Les substituants qui présentent un effet inductif donneur permettent quant à eux une accélération modérée de la cinétique de réaction. Dans le dichlorométhane l'estérification du silanol prend le dessus sur la condensation simple homofonctionnelle de silanols [99]. Cependant une hétérocondensation de l'ester ainsi obtenu avec les silanols a lieu. Dans ce type de solvant, l'eau produite par la condensation permet d'hydrater le catalyseur acide utilisé qui va être consommé dans une sorte d'émulsion. Ainsi, la réaction de polycondensation prenant place dans la phase organique voit sa vitesse fortement diminuer [93].

Les réactions mettant en jeu des bases fortes procèdent selon une attaque nucléophile d'un anion silanolate sur la fonction silanol [101]. Les réactions de condensation réalisées avec ce type de catalyseurs présentent un premier ordre par rapport au silanol. Ceci est dû à la transformation quasi-complète de la base en silanolate en tout début de réaction de par la forte acidité que présente l'espèce silanol [99, 100]. Dans les solvants apolaires cette cinétique présente des ordres fractionnaires pour le catalyseur. Ceci s'expliquerait par l'apparition d'un phénomène d'association ionique qui ferait que des oligomères porteurs de paires ioniques terminales silanolates forment des complexes d'oligomères non réactifs.

L'homocondensation de polysilanol peut aussi être catalysée par des bases faibles de type amines. Cette réaction présente une cinétique lente et des ordres de un et deux respectivement pour l'amine et les silanols. Ceci confirme un mécanisme en deux étapes passant par la création d'un complexe lors de la protonation de l'espèce catalytique.

Les sels divalents d'étains tels que l'octanoate d'étain catalysent la condensation de silanols. Des ordres de deux pour le silanol et un-demi pour le catalyseur s'expliquent par la formation de deux complexes entre le monomère et le sel. L'un est une forme dimère non réactive en équilibre avec une forme monomère qui agit comme un intermédiaire réactif. Il faut noter que des réactions secondaires conduisent à l'oxydation de l'étain qui inhibe l'effet catalytique de l'espèce.

Parmi les divers catalyseurs rencontrés, les chlorures de phosphonitrile sont prépondérants. En quantité catalytique ces composés permettent d'obtenir des polymères de très haute masse molaire en quelques minutes à température ambiante. Ils catalysent aussi les réactions de dismutation sans l'apparition d'importantes quantités d'espèces cycliques. Cependant, ils restent peu utilisés dans l'industrie des silicones [97, 98, 102]. Différentes générations de ce type de catalyseurs ont été mises au point. Dans un premier temps, les sels de percholorooligophosphazénium ont vu le jour [98, 103]. D'autres structures de type phosphonitrile [104, 105] se sont aussi montrées intéressantes dans la catalyse des réactions de polycondensation et de redistribution. Ces derniers sont non chargés et se montrent donc plus solubles dans les polysiloxanes [102]. La condensation de pentaméthyldisilanol en solution dans l'heptane montre un second ordre en silanol et un et demi pour le catalyseur [106, 107].

4.2.1.3. Polycondensation hétérofonctionnelle avec les silanols

Le groupement silanol est susceptible de réagir avec d'autres fonctions portées par un atome de silicium. Ainsi, il est possible d'obtenir des réseaux et des copolymères de siloxanes. Les groupements chimiques SiH, SiCl, SiOR, SiOC(O)R, SiNR₂, SiN(R)C(O)R, SiONR₂ et SiON=CR₂ comptent parmi ces fonctions. A cause de la compétition entre ces réactions et l'homocondensation de silanols le choix du catalyseur se révèle essentiel. Les deux réactions d'importance mettent en jeu les fonctions SiCl et SiOR.

La condensation entre les groupements SiCl et SiOH nécessite l'utilisation d'un catalyseur basique ou nucléophile. Ainsi, en présence de bases faibles non chargées telles que les amines ou les hétérocycles contenant un atome d'azote comme la pyridine l'hétérocondensation est privilégiée [108]. En règle générale les amines telles que la triéthylamine jouent un rôle de base de Brønsted et forment une liaison hydrogène avec le silanol. Ce complexe réagit avec le chlorosilane lors de l'étape cinétiquement limitante de la réaction. De plus, les amines jouent le rôle de neutralisant vis-à-vis de l'acide chlorhydrique dégagé par la réaction. Les catalyseurs nucléophiles vont quant à eux former un complexe fortement électrophile avec le chlorosilane qui va favoriser l'attaque du silanol. Les espèces de type nucléophile fort non chargés utilisées sont par exemple les 4-(N,N-diméthylamino)pyridine et la N-méthylimidazole [109-111].

Les réactions entre les α,ω -polysiloxanols et les alkoxysilanes de type Si(OR)₄ et Si(OR)₃ sont utilisées pour la synthèse de réseau de polysiloxanes notamment avec le procédé sol-gel. Des polysiloxanes fonctionnalisés alkoxysilane ont été utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs et de polysiloxanes contenant des groupements latéraux basiques [112]. Les catalyseurs utilisés lors de cette réaction de condensation sont : CF₃COOH, les carboxylates d'étain^{II}, les sels de phosphazène, les oxydes de métaux du groupe II [96] et des amines. L'octanoate d'étain est particulièrement efficace pour la catalyse de cette hétérocondensation. Les auteurs postulent un mécanisme mettant en jeu un complexe qui jouerait le rôle d'intermédiaire réactionnel entre les deux fonctions et le catalyseur. La comparaison des activités de différents catalyseurs face à la condensation de silanol avec des alkoxysilanes conduit à un concept de bifonctionnalité du catalyseur, à savoir que ce dernier agirait à la fois comme acide et comme base [113].

La condensation entre les fonctions acétoxysilane et silanol est très utilisée dans la vulcanisation de polysiloxanes afin d'obtenir des élastomères. Un bon catalyseur de cette réaction est le mélange triéthylamine/4-(N,N-diméthylamino)pyridine [114].

La polycondensation entre les fonctions silanol et hydrogénosiloxane est utilisée pour la réticulation de polysiloxanes. Les catalyseurs communément utilisés sont les sels d'étain, et les complexes de métaux de transition. Lors de ce procédé très peu d'homocondensation des fonctions silanols et de dismutation ou autres réactions secondaires est observée.

4.2.1.4. Polycondensation sans silanols

La conversion de chlorosilanes en siloxanes sans passer par le processus d'hydrolyse a été réalisé en utilisant du diméthylsulfoxyde comme source d'oxygène [115].

Aussi, la réaction de diorganodichlorosiloxanes avec des oxydes métalliques tels que le ZnO produit des siloxanes et en particulier le cyclotrisiloxanes [116].

4.2.2. Polymérisation par ouverture de cycle des cyclosiloxanes

La polymérisation par ouverture de cycle des cyclosiloxanes permet d'obtenir des polysiloxanes de hautes masses molaires avec plus de précision que les réactions de polycondensation. La polymérisation par ouverture de cycle menée jusqu'à son équilibre peut aussi être qualifiée de polymérisation thermodynamiquement contrôlée. Ceci traduit un état d'équilibre indépendant du type d'amorceur utilisé et du nombre d'unités constitutives du monomère cyclique utilisé. Cet état d'équilibre est un mélange complexe d'espèces linéaires et cycliques.

Une grande variété de monomères sans cesse en augmentation est susceptible d'être soumise à une polymérisation par ouverture de cycle. Parmi ceux-ci les plus utilisés restent cependant l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) et le hexaméthylcyclotrisiloxane (D3). Selon la nature du centre actif qui mène la propagation de la polymérisation celle-ci peut être qualifiée d'anionique ou de cationique.

4.2.2.1. Polymérisation équilibrée

La polymérisation thermodynamiquement contrôlée est par définition indépendante de l'amorceur et du monomère utilisés ainsi que de la route, cationique ou anionique,

choisie. Le rendement en polymère ainsi que la composition du mélange à l'équilibre sont indépendants de la cinétique de polymérisation. Cet équilibre se caractérise par l'existence simultanée d'espèces polymères linéaires et cycliques.

La connaissance de l'état d'équilibre entre les espèces cycliques et linéaires donne une information sur le taux de polymérisation, les espèces cycliques formant principalement la fraction d'oligomères. La constante de formation de cycles d'ordre n peut s'exprimer de la façon suivante :

$$K_n^c = \frac{[D_n^c]_e}{p^n}$$

avec $[D_n^c]_e$ la concentration en espèce cyclique d'ordre n à l'équilibre, p la conversion en polymère linéaire qui peut être traduit selon $p = 1 - \frac{1}{\bar{x}}$ où \bar{x} est le nombre d'unité de répétition siloxane dans la fraction de chaînes linéaires.

Avec une valeur de p très proche de l'unité la constante d'équilibre de cycles de taille n s'approche de la concentration molaire en cette espèce. Ainsi, la constante totale de cyclisation peut être approximée par comme étant la somme des concentrations molaires des différentes espèces cycliques. Le plus petit cycle étant formé de trois unités cette constante peut se traduire sous la forme :

$$K_c = \sum_{n=3}^{n \rightarrow \infty} n [D_n^c]_e$$

Ceci traduit l'indépendance précédemment annoncée de l'état d'équilibre entre les espèces cycliques et linéaires vis-à-vis de la concentration initiale en monomère. Finalement si w_p et w_c représentent les fractions en masse des chaînes linéaires et cycliques à l'équilibre, la fraction en polymères linéaires est donnée par :

$$w_p = 1 - w_c = 1 - \frac{K_c}{[D]_{\text{total}}}$$

avec $[D]_{\text{total}}$ la concentration molaire totale en unité siloxane.

Le rendement en chaînes polymères à l'équilibre dépend donc de la concentration totale en unités siloxanes dans le système et donc de la concentration initiale en monomères.

D'un point de vue thermodynamique la perte de tension dans les cycles de petite taille est l'élément moteur de la polymérisation par ouverture de cycle. Par l'ouverture des

cycles afin d'obtenir des espèces linéaires les liaisons sous tension peuvent reprendre une conformation spatiale moins contrainte entraînant ainsi une diminution de l'enthalpie du système ($\Delta H < 0$). De plus, une réaction chimique peut avoir lieu spontanément uniquement si la variation d'enthalpie libre qui y est associée est négative.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

L'obtention de chaîne ayant une liberté de conformation se traduit par une diminution d'entropie [117]. Ainsi, à partir d'une certaine température le terme $-T \cdot \Delta S$ compensera la perte d'enthalpie. Au-delà de cette température « plafond » la polymérisation ne pourra avoir lieu.

De plus, il est à noter que le gain d'entropie lors de la polymérisation diminue avec la taille et la polarité des substituants organiques liés aux atomes de silicium. Il en résulte une formation moins importante de polymères à l'équilibre lorsque des monomères cycliques possédant des substituants encombrants et polaires sont mis en œuvre.

La réaction conduit à une distribution en taille des chaînes linéaires en accord avec la distribution normale de Flory caractérisée par un indice de polymolécularité de 2 [118, 119].

La masse molaire à l'équilibre peut être contrôlée selon deux procédés. On peut jouer sur la concentration en amorceur, mais, pour un meilleur contrôle l'utilisation d'agent de terminaison en large excès par rapport à l'amorceur est préconisé. Le plus souvent des oligomères terminés triméthyle sont utilisés (l'hexaméthylcyclotrisiloxane par exemple), mais il est aussi possible de réaliser la fonctionnalisation des chaînes en utilisation des agents de terminaison qui contiennent des groupement fonctionnels organiques. Ce type de réaction peut se résumer à un allongement de chaîne selon la Figure 5.

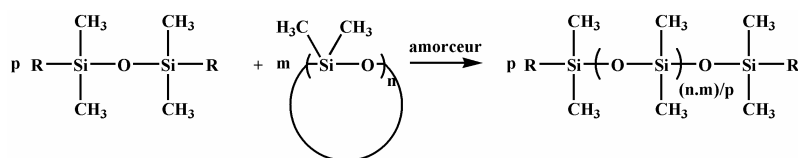


Figure 5: Contrôle de la longueur de chaîne par utilisation d'agents bloquants lors de la ROP

4.2.2.2. Polymérisation par ouverture de cycle anionique de cyclosiloxanes

De nombreuses bases fortes peuvent amorcer la polymérisation par ouverture de cycle des cyclosiloxanes. L'action de ces bases, quelles soient inorganiques, organiques ou

organométalliques conduit à la formation d'un centre actif qu'est l'anion silanolate. Les contre-ions généralement utilisés sont des métaux alcalins, des ammoniums tertiaires ou des phosphonium. L'étape de propagation est réversible par production du monomère ou d'espèces cycliques de différente taille par le phénomène de « back-biting ». Le silanolate peut aussi attaquer une liaison siloxane d'une autre chaîne réalisant ainsi un transfert et un réarrangement des chaînes polymères.

Si aucun contaminant n'est présent dans le système la réaction se conduit comme une polymérisation anionique « vivante » sans terminaison. Le centre actif doit donc être inhibé.

L'étape d'amorçage peut être directement effectuée par un oligosilanolate dont la solubilité dans les solvants et la compatibilité avec les cyclosiloxanes peut être meilleur que celle des hydroxydes de métaux alcalins souvent utilisés.

La cinétique de ces réactions dépend de l'amorceur, du milieu ainsi que des monomères utilisés. De plus, le contre-ion joue un rôle très important de part les interactions qu'il crée avec les centres actifs. En effet, des mesures de conductivité [120] ne décèlent pas la présence de l'ion silanolate ce qui laisse penser que la paire silanolate-cation joue le rôle d'espèce motrice de la propagation. Ainsi, il a été constaté que la vitesse de polymérisation en masse des cyclosiloxanes augmente avec la taille du contre ion selon la série $\text{SiOLi} < \text{SiONa} < \text{SiOK} < \text{SiORb} < \text{SiOCs} \approx \text{SiONMe}_4 \approx \text{SiOPBr}_4$ [120]. Ceci serait à mettre en relation avec une interaction plus faible de la paire d'ion qui permettrait d'avoir une plus grande concentration en centres actifs non agrégés avec leur contre-ion et donc une plus grande réactivité.

En jouant sur cette interaction ionique l'ajout de nucléophiles non chargés tels que le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou l'hexaméthylphosphorotriamide permet d'augmenter significativement la vitesse de polymérisation. Le même effet est obtenu par utilisation de complexes supramoléculaires de silanolates avec des éthers couronne ou des cryptands.

Plus récemment les bases phosphazènes [121] ont montré une très grande efficacité dans l'obtention de polymères de hautes masses, que ce soit suite à l'interaction avec un donneur de proton comme le méthanol [122, 123] ou avec les traces d'eau physisorbée dans le monomère brut. L'avantage de ce type de catalyseur est sa bonne solubilité dans les milieux de polymérisation, en masse ou solution.

Notons que la vitesse de réaction est fortement dépendante de la structure des monomères cycliques, à savoir leur taille et la composition de leur substituants. Le cyclotrisiloxane présente une forte réactivité de part la tension qui règne dans ce composé. Le cycle tétramère est le plus stable avec une structure qui respecte à peu près les angles mis en jeu dans la liaison siloxane. Ainsi la variation d'enthalpie lors de sa polymérisation est presque nulle. Cependant, la légère différence d'entropie qu'il existe entre les éléments cycliques et les chaînes linéaires est moteur dans l'obtention de chaînes linéaires ($\Delta S = 6,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il a été observé une augmentation de la réactivité avec la taille des cycles utilisés ce comportement s'expliquerait par des interactions entre le contre-ion du catalyseur et les liaisons siloxanes qui abaissent la barrière énergétique de la réaction. Ainsi, l'utilisation d'agents nucléophiles, de solvants basiques, de promoteurs ou de cation ne formant que peu d'interactions permet de limiter ce mécanisme et donc de réduire par là-même les phénomènes de « back-biting » et de redistribution des chaînes.

La réactivité des monomères augmente avec l'électronégativité des substituants organiques portés par l'atome de silicium comme le montre l'exemple d'une copolymérisation entre le méthylcyclotétrasiloxane et le phénylcyclotétrasiloxane qui voit une consommation quasi-complète de ce dernier avant que le premier cité ne commence à polymériser.

Finalement, il faut noter que les monomères contiennent souvent des impuretés protiques tels que l'eau ou des alcools. Celles-ci, ont une influence négative sur la vitesse de polymérisation. Ces impuretés jouent le rôle d'agents de terminaison et donc provoquent une réduction de la masse molaire du polymère obtenu. Cependant, la réaction de l'eau conduit à la formation de fonctions silanol qui peuvent être considérés comme des centres de propagation dormants et qui peuvent procéder à des interconversions avec les espèces silanolate. La présence d'eau ou de groupements silanols affecte fortement la distribution en masse des chaînes polymères puisqu'ils peuvent procéder à une condensation homofonctionnelle.

4.2.2.3. Polymérisation par ouverture de cycle cationique de cyclosiloxanes

La polymérisation par voie cationique des cyclosiloxanes peut être réalisée à température ambiante avec une bonne vitesse de réaction. En plus de la possibilité de retirer le catalyseur cette dernière est particulièrement souhaitable lorsque des substituants instables vis-à-vis des bases sont mis en œuvre tels que SiH, SiCl, SiCH₂Cl ou

$\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Cependant le désavantage majeur de cette méthode de polymérisation réside dans la formation d'une quantité significative d'espèces cycliques dès le début de la réaction.

La polymérisation par ouverture de cycle réalisée avec un amorceur cationique suit un mécanisme plus complexe que la voie anionique. Malgré de nombreuses investigations, certains points du mécanisme réactionnel restent inexpliqués et le rôle de certains réactifs peut différer selon les conditions expérimentales et le procédé.

Parmi les catalyseurs les plus souvent utilisés sont les acides protiques tels que l'acide sulfurique et ses dérivés. Ainsi l'acide trifluorométhanesulfonique (ou acide triflique) permet une catalyse efficace de la réaction de par son très fort pouvoir acide [124].

La cinétique présente un ordre élevé en ce qui concerne l'acide (3 à 3,5). Ceci peut s'expliquer par l'utilisation de plusieurs molécules de catalyseur afin de former un complexe basé sur les liaisons hydrogènes qui faciliterait le transfert de proton [125]. Ces mécanismes ont été étayés à l'aide d'une théorie basée sur le calcul [126].

Le contrôle de la quantité d'eau présente lors de la réaction est essentiel. En effet, dans des conditions anhydres la polymérisation du D3 est 100 à 1000 fois plus lente que lorsque une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'eau est ajoutée au milieu. Ceci s'accompagne d'une modification du mécanisme réactionnel avec une augmentation de l'énergie d'activation et une modification de l'ordre apparent du monomère. Le même constat se fait dans une moindre mesure lors de l'utilisation du D4. Cependant, pour les deux monomères, une quantité d'eau trop importante conduit à l'inhibition de la réaction de polymérisation. La présence de silanols en grande quantité conduit aux mêmes effets vis-à-vis des monomères cycliques et seule la polycondensation a lieu. Il faut des quantités de silanol comparables à celle de catalyseur afin que la polymérisation par ouverture de cycle ait lieu [127, 128].

L'étape de propagation envisagée est l'addition d'une molécule de monomère au centre actif à la fin d'une chaîne en croissance. La synthèse de l'ion trisiloxonium permet de prouver que la polymérisation sans présence d'eau se fait par un ion siloxonium formé par l'attaque d'un monomère sur le silylester activé par l'acide [129]. Comme dans le cas de la polymérisation par voie anionique pour les cycles de 4 unités et d'ordre supérieur, les défauts de type réarrangements de chaîne, « back-biting » ainsi qu'une production d'oligomères linéaire sont à prévoir.

4.3. Les copolymères triblocs à base de polysiloxane

De nombreux types de copolymères ont été réalisés à partir de polysiloxanes. Les copolymères multiblocs et séquencés représentent la majorité des cas par l'utilisation de fonction réactives mises en jeu lors des réactions de polycondensation.

Attachons nous plus particulièrement à l'obtention de copolymères triblocs avec le PDMS pour partie centrale qui seraient susceptibles de faire office de TPE. Comme nous l'avons décrit précédemment, l'obtention de copolymère triblocs peut se faire selon diverses routes.

Il est possible de réaliser le couplage de deux copolymère diblocs afin d'obtenir un tribloc symétrique. La référence [130] présente la synthèse de copolymères de PMMA-PDMS terminé par un silanolate de lithium. Ces diblocs sont couplés par l'addition de dichlorodiméthylsilane pour former un copolymère ABA avec le PDMS en partie centrale. Une voie similaire a été mise en place pour l'obtention de PS-PDMS-PS avec pour agent couplage soit le dichlorodiméthylsiloxane soit le 1,3-dichloro-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane.

L'hydrosilylation est une réaction très utilisée dans la chimie des siloxanes. Cette réaction permet le couplage de PDMS difonctionnels avec des homopolymères monofonctionnels visant l'obtention de triblocs. Par exemple, l'hydrosilylation d'un polystyrène fonctionnalisé vinyl avec le α,ω -bis-hydro-perméthylhexasiloxane a été réalisée en présence de catalyseur de type H_2PtCl_2 [131]. Cependant, le meilleur rendement atteint pour cette réaction est de 92% malgré la faible taille de l'agent PDMS. Une réaction similaire conduite avec une fonction acétylénique sur un PEO a permis d'obtenir des greffages quantitatifs avec pour défaut l'utilisation d'un excès de chaînes PEO [132].

L'utilisation de deux oligomères difonctionnels peut aussi conduire à des copolymères triblocs lorsque l'un des composant est utilisés en large excès. L'hydrosilylation de polysulfone difonctionnalisés vinyl par un PDMS difonctionnalisé hydride en est l'exemple [133]. Cependant il faut noter la forte probabilité d'avoir un mélange final composé de copolymères triblocs avec une grande quantité du composé en excès sous forme d'homopolymère.

La route la plus sûre pour aboutir à un matériau composé essentiellement de chaînes triblocs consiste à se servir de la partie centrale de PDMS pour amorcer la

polymérisation des parties externes. Ainsi, la fonction hydroxyl ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) facile à obtenir en fin de chaîne des PDMS peut amorcer des polymérisations d'esters cycliques comme la caprolactone [134] ou le lactide [135, 136]. Sur le même schéma une fonction terminale de type anhydride terminal offre la possibilité de polymériser la caprolactame en présence d'un hydrure de sodium faisant office de catalyseur. A noter que la polymérisation anionique du caprolactame peut aussi s'effectuer lorsque le PDMS est fonctionnalisé par des groupes caprolactame. Pour ce faire, deux catalyseurs ont été utilisés. Le butoxyde de sodium produit des réactions secondaires de type greffage ou obtention de multiblocs, alors que la technique est améliorée par utilisation de $\text{NaAlH}_2(\text{OR})_2$ [137]. De même, des copolymères triblocs PA12-PDMS-PA12 ont été obtenus par la synthèse d'un marcoamorceur de PDMS qui permet l'ouverture du caprolactame lors d'une étape d'extrusion réactive [138].

Les polymérisations radicalaires de type « contrôlées » permettent aussi l'accès à des copolymères triblocs possédant une partie centrale de PDMS. Par exemple, l'utilisation d'un PDMS difonctionnalisé par un atome d'iode est utilisé afin d'obtenir un copolymère de poly(acétate de vinyle-b-diméthylsiloxane-b-acétate de vinyle) [139]. La préparation d'un macroamorceur difonctionnel de type bromoamide-PDMS autorise la polymérisation par ATRP de méthacrylate de méthyle afin d'obtenir des copolymères triblocs PMMA-PDMS-PMMA [140]. L'hydrosilylation d'un PDMS difonctionnalisé vinyle par du bromure d'hydrogène permet une ATRP de styrène pour aboutir à un copolymère de type PS-PDMS-PS [141, 142]. Le même mode de polymérisation a été utilisé pour obtenir des poly(méthacrylate de butyle-b-diméthylsiloxane-b-méthacrylate de butyle) [143] et des PMMA-PDMS-PMMA [144].

Les polymérisations ioniques peuvent aussi être utilisées comme pour l'obtention de PB-PDMS-PB. Dans cet exemple la polymérisation anionique de PB est réalisée. L'extrémité vivante de ce PB est utilisée pour réaliser une ouverture de cycle D3 pour obtenir la partie PDMS. Du 1,2-bis-(chlorodiméthylsilyl)éthane est employé comme agent couplant des chaînes actives. Une mixture de copolymères di- et triblocs est alors obtenue qu'il faut séparer par précipitation fractionnée [145]. Selon un principe similaire la polymérisation anionique de styrène suivi de celle de D3 est réalisée avant d'utiliser du dichlorodiméthylsilane comme agent couplant. Ce copolymère PS-PDMS-PS est ensuite soumis à une hydrogénation catalytique pour aboutir à un copolymère de poly(cyclohexyléthylène-b-diméthylsiloxane-b-cyclohexyléthylène) [146].

5. Position de l'étude

Cette étude concerne la mise au point d'un procédé visant l'obtention de copolymères triblocs pouvant faire office d'élastomères thermoplastiques dont la partie centrale est constituée de polydiméthylsiloxane. Afin de conserver « l'esprit » des TPE qui sont des matériaux recyclables nous avons envisagé une méthode de synthèse respectueuse de l'environnement en choisissant un procédé d'extrusion réactive n'utilisant pas de solvant.

L'intérêt de ces copolymères réside dans l'incompatibilité chimique entre les segments du copolymère (notamment avec le PDMS) associée à la liaison de covalence entre les différents segments ce qui entraîne une microséparation de phase. Cette séparation de phase est à l'origine des nœuds de réticulation physiques permettant de conférer des propriétés élastomériques à ces matériaux.

Cette incompatibilité chimique est aussi le verrou scientifique principal quant à l'obtention de ces copolymères. Comme nous l'avons vu dans cette bibliographie, il est délicat de réaliser le couplage de macromolécules possédant des masses molaires élevées lors d'une étape d'extrusion réactive. La présente stratégie consiste donc en la réalisation de copolymères en employant des homopolymères fonctionnalisés de faibles masses avant d'utiliser les propriétés de polymérisation du PDMS afin d'accroître la longueur de chaîne du segment central pour obtenir les propriétés finales désirées pour ces copolymères.

Une approche similaire a été testée sans succès en solvant (benzène) avec une polymérisation par ouverture de cycles cationique à l'aide de l'acide triflique [147]. Dans cette étude les auteurs utilisent comme agent limiteur de chaîne un PS contenant dans sa chaîne une seule liaison Si-O-Si. Ils attribuent l'échec de cette réaction au fait que la chaîne PDMS en croissance n'a pas accès à cette liaison siloxane pour être incorporée dans des copolymères triblocs.

L'intérêt de notre étude réside dans l'utilisation d'un copolymère contenant une partie centrale courte de PDMS potentiellement accessible par les espèces réactives des chaînes PDMS en croissance à partir de cyclosiloxanes catalysée par des bases phosphazènes récemment utilisées pour ce type de polymérisation. Dans un premier temps, nous allons donc étudier la polymérisation par ouverture de cycle anionique de

cyclosiloxanes amorcée à l'aide de bases phosphazènes dans des conditions simulant un procédé d'extrusion. Ensuite la capacité d'obtenir des polydiméthylsiloxanes difonctionnels par la méthode des bloqueurs de chaînes avec ce système catalytique sera vérifiée à l'aide d'une molécule modèle.

Finalement, nous étudierons la possibilité d'obtenir des copolymères à haute teneur en PDMS selon le schéma envisagé afin de conclure quant à la viabilité de cette voie de synthèse.

Références

1. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31 (12), 1068-1132.
2. Young, R.; Quirk, R.; Fetters, L. *Advances in polymer sciences* **1984**, 56, 1-90.
3. Baskaran, D.; Müller, A. H. E. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32 (2), 173-219.
4. Hashimoto, K. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25 (10), 1411-1462.
5. Avgeropoulos, A.; Dair, B. J.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1997**, 30 (19), 5634-5642.
6. Hsieh, H. L.; Quirk, R. P., *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. Marcel Dekker: 1996.
7. Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, 33 (19), 6993-6997.
8. Lo, G. Y. S.; Otterbacher, E. W.; Gatzke, A. L.; Tung, L. H. *Macromolecules* **1994**, 27 (8), 2233-2240.
9. Yu, J. M.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **1996**, 29 (19), 6090-6099.
10. Yu, J. M.; Dubois, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **1996**, 29 (23), 7316-7322.
11. Jian Ming Yu, P. D. R. J. *Journal of Applied Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35 (16), 3507-3515.
12. Yu, J. M.; Yu, Y.; Dubois, P.; Teyssié, P.; Jérôme, R. *Polymer* **1997**, 38 (12), 3091-3101.
13. Tong, J. D.; Jérôme, R. *Polymer* **2000**, 41 (7), 2499-2510.
14. Tong, J. D.; Leclère, P.; Doneux, C.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R.; Jérôme, R. *Polymer* **2000**, 41 (12), 4617-4624.
15. Tong, J. D.; Moineau, G.; Leclere, P.; Bredas, J. L.; Lazzaroni, R.; Jerome, R. *Macromolecules* **2000**, 33 (2), 470-479.
16. Batra, U.; Russel, W. B.; Pitsikalis, M.; Sioula, S.; Mays, J. W.; Huang, J. S. *Macromolecules* **1997**, 30 (20), 6120-6126.
17. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, 17 (3), 265-268.
18. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, 17 (11), 2228-2230.

19. Odian, G., Ionic chain polymerization. In *Principles of polymerization, fourth edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey: 2004; p. 372-463.
20. Kennedy, J. P.; Meguriya, N.; Keszler, B. *Macromolecules* **1991**, 24 (25), 6572-6577.
21. Li, D.; Faust, R. *Macromolecules* **1995**, 28 (5), 1383-1389.
22. Li, D.; Faust, R. *Macromolecules* **1995**, 28 (14), 4893-4898.
23. Hadjikyriacou, S.; Faust, R. *Macromolecules* **2000**, 33 (3), 730-733.
24. Storey, R. F.; Baugh, D. W.; Choate, K. R. *Polymer* **1999**, 40 (11), 3083-3090.
25. Wang, Y.; Goethals, E. J. *Macromolecules* **2000**, 33 (3), 808-813.
26. Cao, X.; Sipos, L.; Faust, R. *Polymer Bulletin* **2000**, 45 (2), 121-128.
27. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., *Handbook of Radical Polymerization*. 2003.
28. Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Macromolecules* **1982**, 15 (3), 909-914.
29. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, 26 (11), 2987-2988.
30. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J.-S. *Macromolecules* **1995**, 28 (6), 2093-2095.
31. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28 (23), 7901-7910.
32. Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* **1995**, 28 (23), 7970-7972.
33. Malmström, E. E.; Hawker, C. J. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199 (6), 923-935.
34. Keoshkerian, B.; Georges, M.; Quinlan, M.; Veregin, R.; Goodbrand, B. *Macromolecules* **1998**, 31 (21), 7559-7561.
35. Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2000**, 33 (2), 363-370.
36. Hawker, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116 (24), 11185-11186.
37. Michaeli, W.; Höcker, H.; Berghaus, U.; Frings, W. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 48 (5), 871-886.
38. Shishuang, G.; Ying, Z.; Anna, Z.; Xiao, H. *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, 15 (4), 185-191.
39. Kye, H.; White, J. L. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 52 (9), 1249-1262.
40. Wollny, A.; Nitz, H.; Faulhammer, H.; Hoogen, N.; Mülhaupt, R. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 90 (2), 344-351.

41. Jacobsen, S.; Fritz, H. G.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. *Polymer* **2000**, 41 (9), 3395-3403.
42. Guegan, P.; Macosko, C. W.; Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1994**, 27 (18), 4993-4997.
43. Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. *Progress in Polymer Science* **1998**, 23 (4), 707-757.
44. Orr, C. A.; Cernohous, J. J.; Guegan, P.; Hirao, A.; Jeon, H. K.; Macosko, C. W. *Polymer* **2001**, 42 (19), 8171-8178.
45. Steurer, A.; Hellmann, G. P. *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, 9 (5), 297-306.
46. Charoensirisomboon, P.; Inoue, T.; Weber, M. *Polymer* **2000**, 41 (18), 6907-6912.
47. Yin, Z.; Koulic, C.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. *Macromolecules* **2001**, 34 (15), 5132-5139.
48. Koulouri, E. G.; Kallitsis, J. K.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1999**, 32 (19), 6242-6248.
49. Orr, C. A.; Adedeji, A.; Hirao, A.; Bates, F. S.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1997**, 30 (4), 1243-1246.
50. Taha, M.; Frèrejean, V. *European Polymer Journal* **1997**, 33 (7), 1073-1079.
51. O'Shaughnessy, B.; Sawhney, U. *Macromolecules* **1996**, 29 (22), 7230-7239.
52. Fredrickson, G. H.; Milner, S. T. *Macromolecules* **1996**, 29 (23), 7386-7390.
53. O'Shaughnessy, B.; Vavylonis, D. *Macromolecules* **1999**, 32 (6), 1785-1796.
54. Lyu, S. P.; Cernohous, J. J.; Bates, F. S.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1999**, 32 (1), 106-110.
55. Jiao, J.; Kramer, E. J.; de Vos, S.; Moller, M.; Koning, C. *Macromolecules* **1999**, 32 (19), 6261-6269.
56. Jones, T. D.; Schulze, J. S.; Macosko, C. W.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2003**, 36 (19), 7212-7219.
57. Kim, J. K.; Kim, H. Y.; Jeong, U. *Macromolecules* **2003**, 36 (5), 1594-1602.
58. Koriyama, H.; Oyama, H. T.; Ougizawa, T.; Inoue, T.; Weber, M.; Koch, E. *Polymer* **1999**, 40 (23), 6381-6393.
59. Jeon, H. K.; Feist, B. J.; Koh, S. B.; Chang, K.; Macosko, C. W.; Dion, R. P. *Polymer* **2004**, 45 (1), 197-206.
60. Yin, Z.; Koulic, C.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. *Langmuir* **2003**, 19 (2), 453-457.

61. Shull, K. R.; Kellock, A. J.; Deline, V. R.; MacDonald, S. A. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97 (3), 2095-2104.
62. Oyama, H. T.; Inoue, T. *Macromolecules* **2001**, 34 (10), 3331-3338.
63. Helfand, E.; Tagami, Y. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 56 (7), 3592-3601.
64. Broseta, D.; Fredrickson, G. H.; Helfand, E.; Leibler, L. *Macromolecules* **1990**, 23 (1), 132-139.
65. Harton, S. E.; Stevie, F. A.; Ade, H. *Macromolecules* **2005**, 38 (9), 3543-3546.
66. Yin, Z.; Koulic, C.; Jeon, H. K.; Pagnouille, C.; Macosko, C. W.; Jerome, R. *Macromolecules* **2002**, 35 (24), 8917-8919.
67. Macosko, C. W.; Guegan, P.; Khandpur, A. K.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T. *Macromolecules* **1996**, 29 (17), 5590-5598.
68. Charoensirisomboon, P.; Chiba, T.; Solomko, S. I.; Inoue, T.; Weber, M. *Polymer* **1999**, 40 (24), 6803-6810.
69. Pan, L.; Chiba, T.; Inoue, T. *Polymer* **2001**, 42 (21), 8825-8831.
70. Kipping, F. S.; Lloyd, L. L. *Journal of the Chemical Society* **1901**, 79, 449-459.
71. Kipping, F. S. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1937**, 159 (896), 139-148.
72. Andrianov, K. A. *RU* 55,889, 1939.
73. Rochow, E. G. *US* 2,380,995, 1941.
74. Muller, R. *DE* 5,348, 1942.
75. Prud'Homme, C.; Simon, G. *US* 4,661,613, 1987.
76. Kalchauer, W.; Gross, J. *US* 2006/0063946 A1, 2006.
77. Colin, P. *US* 2007/0244337 A1, 2007.
78. Kanner, B. *US* 2007/0249855 A1, 2007.
79. Stone, F. G. A.; Seyferth, D. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1955**, 1 (1-2), 112-118.
80. Sheldrick, W. S., In *The chemistry of organic silicon compounds*, Patai, S.; Rappoport, Z., Eds. Wiley: New York, 1989; Vol. 1, p. 242.
81. Roth, W. L. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69 (2), 474-475.
82. Meier, G.; Fujara, F.; Petry, W. *Macromolecules* **1989**, 22 (12), 4421-4425.
83. Durig, J. R.; Flanagan, M. J.; Kalasinsky, V. F. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, 66 (7), 2775-2785.
84. Grigoras, S.; Lane, T. H., In *Silicon-based polymer science*, Zeigler, J. M.; Fearon, F. W. G., Eds. American Chemical Society: Washington DC, 1990; p. 125-144.

85. K. E. Polmanteer, M. J. H. *Journal of Applied Polymer Science* **1959**, 1 (1), 3-10.
86. Sommer, L. H.; Mitch, F. A.; Goldberg, G. M. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71 (8), 2746-2750.
87. Dvornic, P. R., Thermal properties of polysiloxanes. In *Silicon-containing polymers*, Jones, R. G. e. a., Ed. Kluwer academic publishers: 2000; p. 185-212.
88. Itoh, K.; Shinohara, T.; Kizaki, H.; Tanaka, S.; Satou, Y.; Umemura, K. *US* 5,473,037, 1995.
89. Hyde, J. F.; Brown, P. L.; Smith, A. L. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82 (22), 5854-5858.
90. Lasocki, Z.; Chrzczonowicz, S. *Journal of Polymer Science* **1962**, 59 (168), 259-269.
91. Patel, S.; Buese, M. A. *Macromolecules* **1992**, 25 (18), 4821-4823.
92. Cypryk, M.; Sigwalt, P. *Macromolecules* **1994**, 27 (22), 6245-6253.
93. R. Bischoff, P. S. *Polymer International* **1995**, 36 (1), 57-71.
94. Chojnowski, J.; Rubinsztajn, S.; Wilczek, L. *Macromolecules* **1987**, 20 (10), 2345-2355.
95. Ashby, B. A. *US* 3,903,047, 1975.
96. Hayes, S. E. *US* 4,395,563, 1983.
97. Burkhardt, J.; Wegehaupt, K.-H. *US* 4,203,913, 1980.
98. Burkhardt, J. *US* 4,855,472, 1989.
99. Rubinsztajn, S.; Cypryk, M.; Chojnowski, J. *Macromolecules* **1993**, 26 (20), 5389-5395.
100. Cypryk, M.; Rubinsztajn, S.; Chojnowski, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 446 (1-2), 91-97.
101. Grubb, W. T. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (13), 3408-3414.
102. Rubinsztajn, S. *US* 5,403,909, 1995.
103. Burkhardt, J.; Wegehaupt, K.-H. *US* 4,203,913, 1980.
104. Gilson, J.-M.; Habimana, J. d. l. C. *GB* 2,252,969, 2000.
105. Gilson, J.-M.; Habimana, J. d. l. C. *GB* 2,252,975, 1999.
106. Chojnowski, J.; Cypryk, M.; Fortuniak, W.; Kazmierski, K.; Taylor, R. G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 526 (2), 351-361.
107. Chojnowski, J.; Fortuniak, W.; Habimana, J.; Taylor, R. G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, 534 (1-2), 105-115.

108. Rubinsztajn, S.; Cypryk, M.; Chojnowski, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 367 (1-2), 27-37.
109. Chu, H. K.; Johnson, M. D.; Frye, C. L. *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, 271 (1-3), 327-336.
110. Rozga-Wijas, K.; Chojnowski, J.; Zundel, T.; Boileau, S. *Macromolecules* **1996**, 29 (8), 2711-2720.
111. Chojnowski, J.; Fortuniak, W.; Pluta, M.; Scibiorek, M. *European Polymer Journal* **1998**, 34 (7), 931-940.
112. Rubinsztajn, S.; Zeldin, M.; Fife, W. K. *Macromolecules* **1991**, 24 (10), 2682-2688.
113. Chu, H.-K.; Cross, R. P.; Crossan, D. I. *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, 425 (1-2), 9-17.
114. Cypryk, M.; Rubinsztajn, S.; Chojnowski, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 377 (2-3), 197-204.
115. Voronkov, M. G.; Basenko, S. V. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 500 (1-2), 325-329.
116. Shen, Q.; Interrante, L. V. *Macromolecules* **1997**, 30 (18), 5485-5489.
117. Odian, G., Ring-opening polymerization. In *Principles of polymerization, fourth edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey: 2004; p. 544-619.
118. Scott, D. W. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68 (11), 2294-2298.
119. Carmichael, J. B.; Heffel, J. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69 (7), 2213-2217.
120. Hurd, D. T.; Osthoff, R. C.; Corrin, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (1), 249-252.
121. Reinhard Schwesinger, H. S. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, 26 (11), 1167-1169.
122. Aart Molenberg, M. M. *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, 16 (6), 449-453.
123. Van Dyke, M. E.; Clarson, S. J. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1998**, 8 (2), 111-117.
124. Teng, C. J.; Weber, W. P.; Cai, G. *Macromolecules* **2003**, 36 (14), 5126-5130.
125. Wilczek, L.; Chojnowski, J. *Macromolecules* **1981**, 14 (1), 9-17.
126. Okumoto, S.; Fujita, N.; Yamabe, S. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102 (22), 3991-3998.
127. Rémy Bischoff, P. S. *Polymer International* **1999**, 48 (3), 217-227.

128. Rémy Bischoff, P. S. *Polymer International* **1996**, 40 (2), 99-109.
129. Olah, G. A.; Li, X.-Y.; Wang, Q.; Rasul, G.; Prakash, G. K. S. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (35), 8962-8966.
130. Deuring, H.; Alberda van Ekenstein, G. O. R.; Challa, G.; Mason, J. P.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **1995**, 28 (6), 1952-1958.
131. Chaumont, P.; Beinert, G.; Herz, J.; Rempp, P. *European Polymer Journal* **1979**, 15 (5), 459-467.
132. Yang, J.; Wegner, G. *Macromolecules* **1992**, 25 (6), 1791-1795.
133. Auman, B. C.; Percec, V.; Schneider, H. A.; Jishan, W.; Cantow, H.-J. *Polymer* **1987**, 28 (1), 119-131.
134. Xu, Z.; Zheng, S. *Polymer* **2007**, 48 (20), 6134-6144.
135. Kayaman-Apohan, N.; Karal-Yilmaz, O.; Baysal, K.; Baysal, B. M. *Polymer* **2001**, 42 (9), 4109-4116.
136. Kricheldorf, H. R.; Rost, S.; Wutz, C.; Domb, A. *Macromolecules* **2005**, 38 (16), 7018-7025.
137. Mougin, N.; Rempp, P.; Gnanou, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, 31 (5), 1253-1260.
138. Rached, R.; Hoppe, S.; Jonquieres, A.; Lochon, P.; Pla, F. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102 (3), 2818-2831.
139. Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *European Polymer Journal* **2008**, 44 (2), 318-328.
140. Limer, A.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* **2006**, 39 (4), 1353-1358.
141. Peng, H.; Cheng, S.; Feng, L.; Fan, Z. *Polymer International* **2004**, 53 (7), 833-837.
142. Peng, H.; Cheng, S.; Fan, Z. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92 (6), 3764-3770.
143. Peng, H.; Cheng, S.; Fan, Z. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92 (1), 532-538.
144. Bes, L.; Huan, K.; Khoshdel, E.; Lowe, M. J.; McConville, C. F.; Haddleton, D. M. *European Polymer Journal* **2003**, 39 (1), 5-13.
145. Ciolino, A. E.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Hadjichristidis, N. *Journal of Applied Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45 (13), 2726-2733.
146. Maheshwari, S.; Tsapatsis, M.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2007**, 40 (18), 6638-6646.

147. Mougin, N.; Rempp, P.; Gnanou, Y. *Die Makromolecular Chemie* **1993**, 193 (9), 2553-2567.

« La liaison fortuite des atomes est l'origine de tout ce qui est »
Démocrite

CHAPITRE II :

POLYMERISATION DU DECAMETHYLCYCLOPENTASILOXANE

PAR DES BASES PHOSPHAZENES

1. Introduction

2. Rappels sur les bases phosphazènes

2.1 Introduction aux iminophosphoranes

2.1.1 Obtention des iminophosphoranes

2.1.1.1 Méthode de Staudinger

2.1.1.2 Méthode de Kirsanov

2.1.2 Propriétés des iminophosphoranes

2.2 Utilisation des bases phosphazènes en polymérisation

2.2.1 Polymérisation de divers monomères

2.2.2 Utilisation dans le cadre des polysiloxanes

3. Stratégie expérimentale

4. Résultats et discussion

4.1 Cinétique chimique

4.2 Point de vue rhéologique

5. Conclusion

1. Introduction

Comme nous l'avons décrit lors du premier chapitre, divers catalyseurs peuvent être employés afin d'obtenir des homopolymères linéaires de polydiméthylsiloxane à partir de monomères cycliques. L'efficacité de ces catalyseurs est différente et est fonction des conditions expérimentales. En ayant à l'esprit la réalisation des objectifs fixés qui correspondent essentiellement à la polymérisation par ouverture de cycle de cyclosiloxanes en extrudeuse, il est nécessaire de s'orienter vers des systèmes pouvant être aisément dispersés en milieu apolaire pour une polymérisation en masse et fortement réactifs. En effet, l'extrusion réactive requiert des systèmes hautement réactifs car le temps de séjour de la matière dans le fourreau de l'extrudeuse est court.

Un type particulier de base a été utilisé il y a une quinzaine d'années pour catalyser la polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'hexaméthylcyclotrisiloxane. Ces composés font partie de la famille des iminophosphoranes et sont communément appelés « bases phosphazènes ». Des études conduites sur ces systèmes de polymérisation décrivent une réactivité telle qu'il est difficile de réaliser un suivi de la réaction en masse. La connaissance des données cinétiques est pourtant nécessaire afin de choisir le catalyseur à privilégier pour la suite de l'étude. Dans le but d'accéder aux données chimiques de cette réaction et de connaître l'évolution de son comportement viscoélastique lors de conditions expérimentales se rapprochant de celles rencontrées dans un procédé d'extrusion nous avons utilisé l'entrefer d'un rhéomètre en qualité de réacteur chimique.

La connaissance de ces données chimique et physique est intéressante tant d'un point de vue théorique avec l'approche du mécanisme réactionnel que d'un côté pratique. En effet, cette étude nécessite la mise en place d'un modèle prédictif de l'évolution de la viscosité au cours de la polymérisation. Ce modèle se veut aussi simple que robuste et facile d'accès. Pour ce faire, nous allons dans un premier temps présenter les catalyseurs utilisés ainsi que réaliser un rappel bibliographique concernant leurs utilisations en chimie de polymérisation. Suite à la présentation du système expérimental nous aborderons la cinétique chimique avant de réaliser la combinaison de ces acquis avec les données obtenues sur l'évolution des modules viscoélastiques pour aboutir à la présentation du modèle souhaité.

2. Rappels sur les bases phosphazènes

2.1. Introduction aux iminophosphoranes

Les iminophosphoranes sont des composés dont la structure générale peut être schématisé ainsi : $R_3P=NR'$. Ces molécules dont la particularité réside dans le motif $P=N$ peuvent être rencontrés sous diverses appellations que sont : iminophosphoranes, phosphinimine, phosphinimide, λ^5 -phosphazene, *etc...*

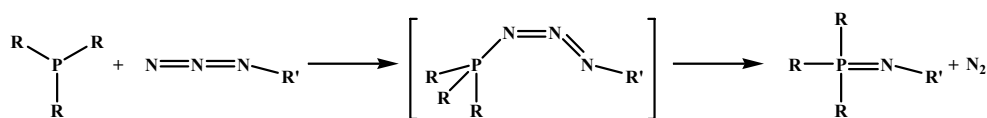
2.1.1. Obtention des iminophosphoranes

Diverses approches synthétiques sont envisageables pour accéder aux iminophosphoranes. Les réactions les plus employées par les chimistes sont les réactions de Staudinger et de Kirsanov. Ces approches utilisent les phosphines comme briques élémentaires à la construction des iminophosphoranes avec pour source d'azote des azides dans le cas de la réaction de Staudinger ou des amines pour celle de Kirsanov.

2.1.1.1. Méthode de Staudinger

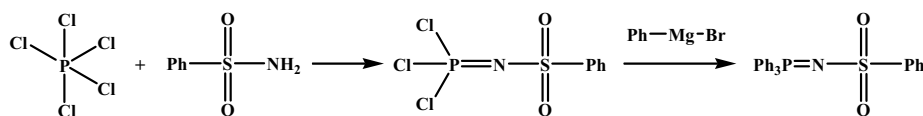
La méthode Staudinger repose sur la condensation d'un azide et d'une phosphine (Figure 1). Cette méthode est la plus ancienne et reste la plus utilisée [1, 2]. Cette approche efficace est limitée par la nature de l'azide mais présente l'avantage d'être « propre » avec pour seul sous-produit, le diazote. Cependant, l'utilisation d'azide représente l'inconvénient majeur de cette voie puisque ces composés possèdent une forte propension à l'explosion.

La première étape de cette réaction est une attaque nucléophile de l'azote terminal conduisant à une espèce intermédiaire de type phosphazide linéaire rarement détectée. Ce dernier se dissocie en diazote et iminophosphorane via un état de transition à quatre centres confirmé par une étude reposant sur l'utilisation d'azides marqués à l'azote ^{15}N [3]. Ceci a démontré que l'azote de l'imino-phosphorane provient de l'azote en α du substituant de départ.

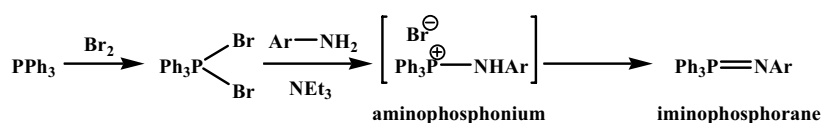
**Figure 1: Mécanisme de la réaction de Staudinger**

2.1.1.2. Méthode de Kirsanov

Historiquement le principe de cette réaction a été découvert par Kirsanov par mélange de pentachlorure de phosphore et de phénylsulfonamide. Le *N*-phénylsulfonylimino-*P,P,P*-trichlorophorane obtenu a été converti en *N*-phénylsulfonylimino-*P,P,P*-triphénylphosphorane par action de bromure de phénylmagnésium (Figure 2).

**Figure 2: Réaction de Kirsanov sur le pentachlorure de phosphore**

Cette réaction a été adaptée aux phosphines tertiaires de manipulation plus aisée que le pentachlorure de phosphore. Cette étude démontre que la bromation d'une phosphine suivie du piégeage de l'adduit bromé avec diverses amines aromatiques en présence de triéthylamine permet d'obtenir les *N*-aryliminophosphoranes correspondants (Figure 3).

**Figure 3: Réaction de Kirsanov adaptée aux phosphines**

Cette méthode a été étendue aux alkylamines et les auteurs ont constaté que la réaction est stoppée au stade de bromure d'aminophosphonium certainement à cause d'un manque de basicité de la triéthylamine qui ne peut déprotoner l'aminophosphonium en iminophosphorane [4]. Pour accéder au *N*-alkyliminophosphorane une seconde étape est nécessaire. Cependant, il faut souligner la stabilité à l'eau et à l'air des sels d'aminophosphonium contrairement aux iminophosphoranes.

La méthode de Staudinger présente l'intérêt pouvoir exploiter différentes sources d'azote comme les amines primaires aliphatiques ou aromatiques, les hydrazines, les

hydrazides, les hydrazones et les sulfonamides. Les possibilités de fonctionnalisation des iminophosphoranes offertes sont donc très variées.

2.1.2. Propriétés des iminophosphoranes

Les iminophosphoranes sont des bases puissantes tant au point de vue de leur pK_b que de leur potentiel en synthèse organique. La basicité de ces composés peut être renforcée si la phosphine de départ est substituée par des groupements amino. Schwesinger a mis à profit cet effet pour élaborer une famille d'iminophosphoranes que l'on nomme plus particulièrement les bases phosphazènes ou triaminoiminophosphoranes. Ainsi, l'iminophosphorane P_4^tBu (ou 1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(diméthylamino)-2,2-bis[tris(diméthylamino)-phosphoranylidénamino]-2 Λ^5 ,4 Λ^5 -catenadi(phosphazène), Figure 4) est la base non chargée la plus forte connue [5-7].

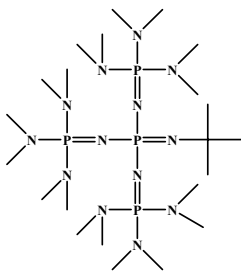


Figure 4: Exemple de base commerciale incorporant des iminophosphorane, la P_4^tBu

De nombreuses bases phosphazènes sont commerciales (Fluka®). L'engouement qu'elles connaissent est lié aux qualités suivantes [8] :

- bases fortes non chargées (*i.e.* sans contre cation) qui génère par déprotonation des anions « nus » hautement réactifs ;
- solubilité importante dans la plupart des solvants organiques apolaires et modérée dans les solvants polaires ;
- bases pouvant être très encombrées, d'où une très faible nucléophilie. Par conséquent, la sélectivité dans les réactions de la synthèse organique nécessitant une activation basique est excellente ;
- manipulation aisée (souvent solides à température ambiante) ;

- la fonctionnalisation des iminophosphoranes permet de moduler la basicité de ces superbases sur 24 ordres de grandeur à l'échelle des pKa dans le THF [9, 10].

Les remarquables propriétés précédemment énumérées font des iminophosphoranes et plus particulièrement des bases phosphazènes des bases non ioniques de choix en synthèse organique où elles sont utilisées dans de nombreuses applications. Dans le cadre de cet exposé nous nous intéresserons à une utilisation particulière des bases phosphazènes qu'est la synthèse macromoléculaire.

2.2. Utilisation des bases phosphazènes en polymérisation

Dans le cadre de polymérisation ionique, les bases de type aminoiminophosphorane sont utiles sous plusieurs aspects. En effet, au-delà des atouts exposés ci-dessus, elles permettent de s'affranchir des amorceurs de type organométalliques dont la présence résiduelle peut être néfaste à certaines utilisations (électronique, biomédical). D'autre part, le pouvoir de complexation de ces composés peut être utilisé dans le cas de copolymérisations visant des copolymères à blocs pour lesquelles la nature du contre-ion est inadaptée à la polymérisation du second monomère.

2.2.1. Polymérisation de divers monomères

Avec leur qualité de bases très puissantes l'une des premières utilisations des bases phosphazènes rencontrée pour la chimie de polymérisation est la polymérisation par ouverture de cycle anionique des lactames. Pour ce faire, les auteurs rapportent que le $^{\text{MeCN}}\text{pK}_{\text{BH}}^+$ de la superbase doit être supérieur à 27. Ainsi, l'utilisation de 400 ppm molaire de P_4^tBu , qui est la base phosphazène la plus utilisée, permet d'obtenir du nylon 6 de masse molaire $M_n = 25\,000\text{ g.mol}^{-1}$ à partir de l' ϵ -caprolactame. Sur le même principe du nylon 6,6 et des copolymères ont été synthétisés en fonction des amides cycliques employées. Pour ce faire une atmosphère neutre et exempte d'eau est utilisée alors que l'utilisation de *N*-acétyl- ϵ -caprolactame en tant que co-catalyseur diminue le temps de réaction de 20 à 2 min [11]. Une étude complémentaire démontre avec l'appui de RMN ^{31}P et ^{13}C que la base P_4^tBu se protone en formant l'anion de l' ϵ -caprolactame qui va amorcer la polymérisation des espèces cycliques [12].

Dans un cadre différent de la polymérisation par ouverture de cycle, des bases phosphazènes d'ordre 4 (4 liaisons P-N dans la structure chimique, aussi nommées bases tétramériques) en combinaison avec de l'acétate d'éthyle ont permis la polymérisation de méthacrylate de méthyle dans du THF avec un système d'amorçage ne contenant pas de métaux [13].

Une étude [14] concernant la polymérisation d'acrylate de butyle démontre qu'un système d'amorçage par déprotonation de l'isobutyrate de méthyle par la P_4^tBu n'est pas un système permettant un contrôle de la longueur des chaînes obtenues ($-40^\circ C$, THF). En effet, l'action de la base sur le monomère induit une réaction parasite qui n'est pas suffisamment rapide pour réaliser un amorçage correct de la polymérisation. Cependant, par cette méthode, les auteurs obtiennent des copolymères à blocs d'acrylates et de méthacrylates.

Dans le cadre de la polymérisation par ouverture de cycle, les bases phosphazènes autorisent la polymérisation d'oxyde d'éthylène dans le THF ou le toluène amorcée par déprotonation de méthanol ou de 1-octanol. Ces polymérisations présentent de bonnes conversions avec des indices de polymolécularité inférieurs à 1,2. Des architectures branchées ont aussi été obtenues avec pour système d'amorçage la P_4^tBu et du poly(éthylène-co-alcool vinylique). La solubilité du contre-ion qui est la forme protonée de la base semble permettre une meilleure solubilité de l'amorceur macromoléculaire dans un mélange THF/toluène afin d'aboutir à des conversions importantes à température ambiante [15].

Utilisant comme système d'amorçage la même base phosphazène avec de l' α -méthylbenzylcyanide ou du *p*-crésol dans du THF ($-70^\circ C$) suivit d'une réaction de post polymérisation, il est possible de mettre au point des poly(éthylène glycol)s α,ω -hétérofonctionnels avec des indices de polydispersité inférieurs à 1,1 [16].

Concernant la polymérisation d'éthylène oxyde, des copolymères de poly(butadiène ou isoprène-*b*-oxyde d'éthylène) ont pu être synthétisés dans le THF en s'émancipant de la fonctionnalisation souvent nécessaire pour passer d'un contre-ion Li^+ à K^+ favorisant une bonne polymérisation de l'oxirane. Pour ce faire, un système d'amorçage de type alkylolithium contenant une base phosphazène qui par la complexation de l'ion Li^+ autorise la polymérisation par simple ajout successif de monomères [17]. De même, des copolymères de type poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène) ont été synthétisés en *one-pot* à

partir du butyllithium et en utilisant une base phosphazène lors de l'ajout d'oxyde d'éthylène. Le contrôle sur l'architecture du copolymère final est comparable à la ceux obtenu par la voie nécessitant un changement de contre-ion (passage de Li^+ à K^+ ou Cs^+) [18]. En ce qui concerne la polymérisation de l'oxyde d'éthylène en présence d'un organolithien le rôle exact de la base est encore incertain [19].

Très récemment, les superbases ont été utilisées comme catalyseurs dans la polymérisation d'esters cycliques tels que le *L*-lactide et la valerolactone amorcée par le 1-pyrènebutanol. Cette méthode permet aussi la mise au point de copolymères de type poly(oxyde d'éthylène-*b*-lactide) ou poly(styrene-*b*-lactide) [20, 21].

2.2.2. Utilisation dans le cadre des polysiloxanes

La première utilisation des bases phosphazènes dans le domaine des polysiloxanes concerne la catalyse de condensation des silanols qui fonctionnalisent des organosiloxanes [22, 23]. Utilisant les propriétés de redistribution de ce type de réaction chimique, les auteurs obtiennent une huile visqueuse fonctionnalisée vinyle en partant d'un mélange d'oligomères difonctionnalisés silanol ou vinyl en présence d'une quantité catalytique de P_4^tBu .

Le potentiel des bases phosphazène vis-à-vis de la polymérisation par ouverture de cycle anionique des cyclosiloxanes a été très tôt exploité. La première étude expose la polymérisation de D4 à température ambiante en masse et dans le toluène amorcée par la déprotonation du méthanol à l'aide de la base P_4^tBu [24]. Les auteurs rapportent que quelques minutes suffisent pour atteindre l'équilibre de polymérisation

Selon un schéma comparable des polydiméthylsiloxanes ou polydiéthylsiloxanes ont été obtenus par polymérisation de trimères de cyclosiloxanes. Ces polymérisations sont amorcées par un organolithien dont le contre-ion va être complexé par la base P_2Et [25].

Finalement, la plus importante avancée dans le domaine est l'utilisation de ces bases afin de déprotoner l'eau physisorbée dans les monomères cycliques bruts afin d'amorcer la polymérisation [26-30]. Ceci permet d'obtenir, après une étape de stripping, des polysiloxanes avec un très faible taux de résidus volatils [31] le tout lors de procédés d'extrusion en continu [32-36]. Dans ces procédés, la faible teneur en catalyseur et la

possibilité de neutraliser ce dernier autorise l'obtention de polysiloxanes qui présentent une tenue aux hautes températures accrue. De plus, les bases phosphazènes sont utilisées pour réaliser la polymérisation de cyclosiloxanes en présence de limiteurs de chaînes contenant des fonctions aminées [37].

Des monomères cycliques plus encombrés peuvent aussi être polymérisés grâce à l'intermédiaire de ces bases. Ainsi, le tétraphényltétraméthylcyclotétrasiloxane [38] est polymérisé avec pour système d'amorçage un mélange méthanol/superbase.

La base P_4^tBu a également été utilisée afin d'accéder à des polysiloxanes hyperbranchés de haute masse molaire dans le cadre de la polymérisation par transfert de proton catalysée par une base du 1-hydroxypentaméthylcyclotrisiloxane [39].

3. Stratégie expérimentale

Par l'étude de la cinétique de polymérisation de cyclosiloxanes ce paragraphe vise un objectif double. Il nous permettra dans un premier temps de comparer l'efficacité de différentes bases phosphazènes vis-à-vis de cette polymérisation et dans un second temps de mettre en balance la cinétique chimique et l'évolution viscoélastique du mélange réactionnel.

La réaction commence par la déprotonation de molécules d'eau physisorbées par une superbase qui joue le rôle de catalyseur. L'anion hydroxyl (HO^-) ainsi formé peut procéder à l'ouverture des cycles siloxanes ce qui amorce la polymérisation. Cette polymérisation peut être stoppée par action d'une extrémité réactive silanolate sur une molécule d'eau par exemple. Ainsi, afin de conserver les molécules d'eau nécessaires au procédé, les monomères utilisés ne seront pas séchés au préalable.

Diverses bases phosphazènes sont commercialisées par Fluka[®]. Nous allons comparer l'efficacité des bases phosphazènes monomères, dimères et tétramères, ces appellations faisant références au nombre de groupe chimique $P(-N)_4$ qui compose la molécule. En effet, ces fonctions font office de « réservoir de basicité » et permettent de moduler le pK_a des bases utilisées. De plus, certaines de ces bases sont disponibles avec

des encombrements stériques différents, ce qui va être pris en compte dans cette étude. Les superbases utilisées dans cette étude sont présentées dans le tableau suivant (

Figure 5).

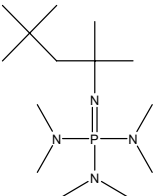
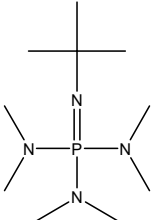
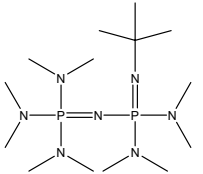
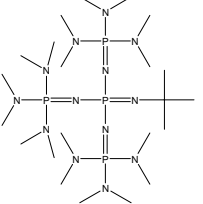
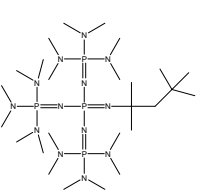
Superbase	Propriétés	MeCN pK_{BH}^+	Structure
P₁-<i>t</i>-Oct <i>tert</i> -Octylimino-tris(diméthylamino)phosphorane	C ₁₄ H ₃₅ N ₄ P 290.43 g.mol ⁻¹	26.5	
P₁-<i>t</i>-Bu <i>tert</i> -Butylimino-tris(diméthylamino)phosphorane	C ₁₀ H ₂₇ N ₄ P 234.32 g.mol ⁻¹	26.9	
P₂-<i>t</i>-Bu 1- <i>tert</i> -Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diméthylamino)-2Λ ⁵ ,4Λ ⁵ -catenadi(phosphazene)	C ₁₄ H ₃₉ N ₇ P ₂ 367.45 g.mol ⁻¹	33.5	
P₄-<i>t</i>-Bu 1- <i>tert</i> -Butyl-4,4,4-tris(diméthylamino)-2,2-bis[tris(diméthylamino)-phosphoranylidenamino]-2Λ ⁵ ,4Λ ⁵ -catenadi(phosphazene)	C ₂₂ H ₆₃ N ₁₃ P ₄ 633.72 g.mol ⁻¹	41.9	
P₄-<i>t</i>-Oct 1- <i>tert</i> -Octyl-4,4,4-tris(diméthylamino)-2,2-bis[tris(diméthylamino)phosphoranylidenamino]-2Λ ⁵ ,4Λ ⁵ -catenadi(phosphazene) 1mL=54,30€	C ₂₆ H ₇₁ N ₁₃ P ₄ 689.82 g.mol ⁻¹	42.7	

Figure 5: Présentation des différentes superbases utilisées

Pour effectuer l'étude cinétique, l'entrefer d'un rhéomètre (1 mm, AR2000, TA Instrument) équipé d'une géométrie plane de 40 mm en aluminium sera utilisé en tant que réacteur chimique (Figure 6). D'autres systèmes de polymérisations ont été étudiés selon un principe similaire tels que la polymérisation de l' ϵ -caprolactone [40] ou d'uréthanes [41].

D'un point de vue pratique, ce type de réacteur est à atmosphère ouverte. Bien que la surface que représente l'interface entre le mélange réactif et l'air ne soit pas très importante (de l'ordre de 126 mm^2) l'utilisation d'un monomère de haut point d'ébullition est préférable afin de limiter les pertes par évaporation et de conserver la justesse du suivi de la cinétique chimique. Notre choix s'est donc porté sur le décaméthylcyclopentasiloxane ou D5. D'autre part, la réaction étudiée est sensible à l'air et au dioxyde de carbone présent qui est susceptible de carbonater la base. Pour éviter ce phénomène, le monomère ainsi que le mélange catalytique (dilution souhaitée de la superbase dans de l'heptane) sont au préalable dégazés une heure sous argon. De plus, selon la remarque précédente concernant le réacteur ouvert des tests ont été réalisés afin de vérifier s'il était nécessaire de placer l'entrefer en atmosphère inerte avec un système de cloche ou si l'interface air/milieu réactif était suffisamment petit pour s'abstenir d'utiliser un tel dispositif. Les profils des cinétiques chimiques et des modules viscoélastiques obtenus avec et sans protection étant superposables les manipulations ont été finalement conduites sans système d'atmosphère inerte.

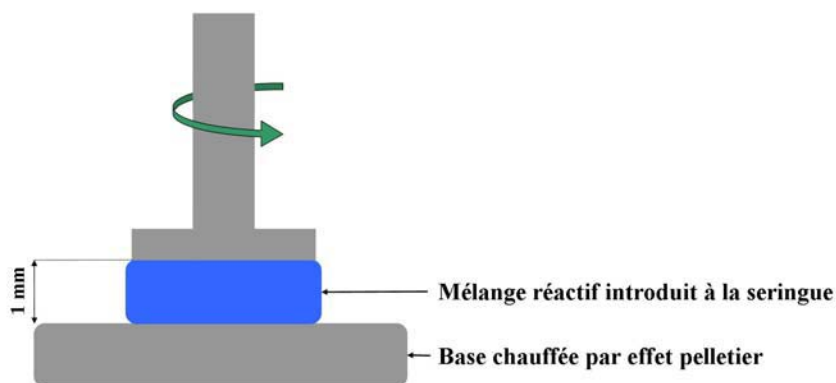


Figure 6: Réacteur constitué par l'entrefer d'un rhéomètre

L'étude de l'évolution viscoélastique du mélange réactif est réalisée par suivi des modules de perte (G'') et de conservation (G') lors d'une sollicitation oscillatoire répétée dans le temps d'une fréquence de 10 rad.s^{-1} et d'une contrainte de 8 Pa.

Le suivi cinétique de la réaction de polymérisation est obtenu par analyse des composants cyclique du mélange réactionnel, à savoir le monomère résiduel ainsi que les autres composés cycliques formés. Pour ce faire nous avons utilisé de la chromatographie en phase gazeuse (Agilent 6890 Series, colonne capillaire HP-5MS à 95% de polydiméthylsiloxane et 5% de polyphénylméthylsiloxane). Afin de séparer correctement

les différentes espèces chimiques l'analyse est réalisée selon une rampe de température de 50 à 310°C à la vitesse de 20°C.min⁻¹ avec un détecteur à ionisation de flamme porté à 250°C.

Le protocole expérimental se déroule ainsi :

- dégazage du mélange catalytique, ainsi que du monomère pesé dans une seringue durant 1 heure ;
- préchauffage de l'entrefer du rhéomètre par effet pelletier en plaçant le plateau supérieur à quelques micromètres de distance ;
- introduction de la superbases dans la seringue de monomère et forte homogénéisation par agitation manuelle ;
- immédiatement après, introduction du mélange dans l'entrefer positionné à 1 mm et enregistrement des données rhéologique ;
- prélèvements réalisés à l'aide d'une pointe de seringue et placés dans un mélange de toluène, chlorotriméthylsilane et légèrement acidifié à l'acide phosphorique afin d'assurer l'arrêt de la réaction de polymérisation.

Des manipulations ont été réalisées afin de vérifier si les prélèvements de matière ont une influence sur le suivi rhéologique. Cette fois encore les profils rhéologiques de polymérisations réalisées avec ou sans prélèvements d'échantillons pour suivi de composition chimique sont identiques.

4. Résultats et discussion

4.1. Cinétique chimique

La réaction de polymérisation du D5 amorcée par un anion hydroxyl dont la formation s'effectue par déprotonation de l'eau à l'aide d'une superbases (B) peut être schématisée selon le mécanisme général décrit par la Figure 7.

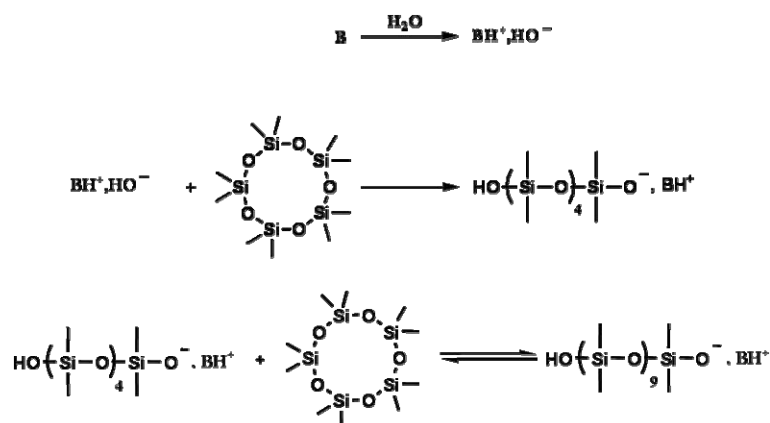


Figure 7: Schéma général de la polymérisation du D5 amorcée par un anion hydroxyl

Au cours de cette polymérisation les centres actifs (anions silanolates) situés aux extrémités des chaînes en croissance peuvent attaquer des espèces cycliques afin de continuer la propagation. Cependant, que les liaisons siloxanes (Si-O) soient présentes dans un monomère cyclique ou une chaînes linéaire ces dernières sont thermodynamiquement équivalentes. Ceci décrit une croissance de chaîne essentiellement gouvernée par l'entropie mais surtout la possibilité pour l'espèce active d'attaquer aussi une chaîne linéaire pour la couper ce qui va donner une chaîne linéaire différente et une nouvelle espèce active selon le schéma de la dismutation ou transfert de chaîne (Figure 8).



Figure 8: Réaction de transfert de chaîne lors de l'AROP de cyclosiloxanes

La différence de pouvoir catalytique des cinq bases utilisées est flagrante. En effet, nous pouvons constater que les deux bases monomères que sont le P_1^tBu et le P_1^tOct avec des pK_{BH^+} mesurés dans l'acétonitrile de respectivement 29,9 et 26,5 ne permettent pas d'amorcer la polymérisation du D5 dans les conditions expérimentales décrite.

La base P_2^tBu ($\text{pK}_{\text{BH}^+} = 33,5$ dans l'acétonitrile) permet quant à elle d'obtenir du polydiméthylsiloxane dans ces mêmes conditions. Cependant la polymérisation est lente par rapport au système d'analyse envisagé. En effet, il ne faut pas moins d'une nuit pour atteindre la fin de la réaction de polymérisation caractérisée par un plateau des modules. Les modules viscoélastiques étant très sensibles aux variations de masses molaires du mélange étudié la présence d'un plateau après une augmentation de ces paramètres expérimentaux permet de conclure que l'état d'équilibre de la réaction est atteint.

Cependant la durée nécessaire pour obtenir ce plateau est excessive pour deux raisons. La première est qu'elle ne permet pas d'envisager a priori une transposition dans une extrudeuse pour laquelle le temps de résidence sont supposés courts (à moins de travailler avec un recyclage partiel de la matière). La seconde concerne le système d'analyse utilisé. En effet, bien qu'un monomère de haut point d'ébullition ait été choisi (D5 : $T_{\text{éb}} = 210^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 12 \text{ kcal.mol}^{-1}$, tension de cycle = $0,25 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et que la géométrie du réacteur limite les interactions entre la mixture réactive et l'atmosphère extérieure, il est possible que les valeurs soient, sur la durée, faussées par une légère évaporation ou pénétration de dioxyde de carbone dans le mélange réactif.

Nous avons estimé que des systèmes plus rapides répondraient mieux a priori à notre attente concernant l'étape de polymérisation, aussi n'avons-nous pas continué cette étude de P_2^tBu plus avant.

Pour avoir des vitesses de réactions compatibles avec la notion d'extrusion réactive il est donc nécessaire d'utiliser des superbases qui présentent un certain seuil de basicité et il faut donc envisager d'utiliser des bases tétramères, à savoir les P_4^tBu et P_4^tOct (respectivement $\text{pK}_{\text{BH}}^+ = 41,9$ et $42,7$).

Nous allons donc étudier plus précisément les cinétiques chimiques de ces réactions. Il est à noter que peu d'études ont été réalisées sur la polymérisation par ouverture de cycle de cyclosiloxanes avec les superbases choisies et aucune d'entre elles ne concerne ni l'utilisation d'un rhéomètre comme réacteur ni l'utilisation du D5 comme monomère.

Le suivi de la consommation du D5 au cours de la réaction par analyse chromatographique fournit les profils de la Figure 9. Ces données correspondent à la polymérisation du D5 en masse avec 68 ppm de catalyseur P_4^tBu . Des manipulations réalisées dans les mêmes conditions avec la base P_4^tOct fournissent des profils de courbes similaires (Figure 10).

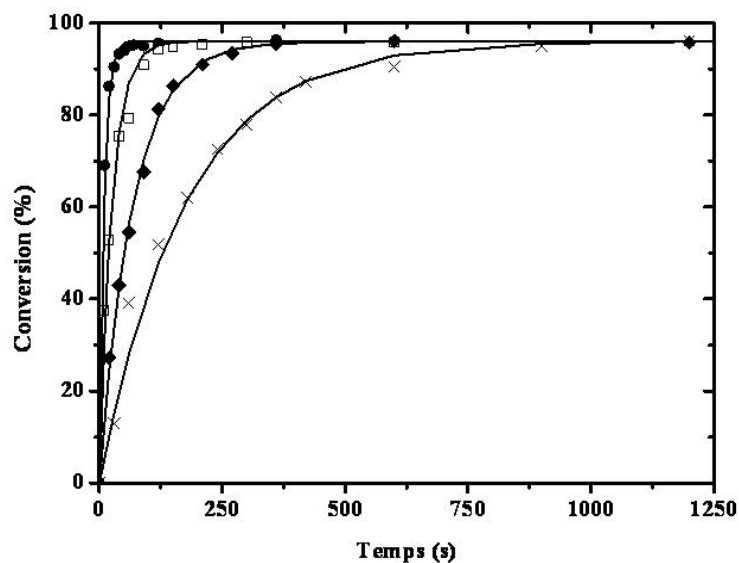


Figure 9: Conversion du monomère en fonction du temps de réaction lors de la polymérisation en masse du D5 ($2,58 \text{ mol.L}^{-1}$) catalysée par la base P_4^tBu ($1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) pour différentes températures : \times : 90°C , \blacklozenge : 100°C , \square : 110°C , \bullet : 120°C

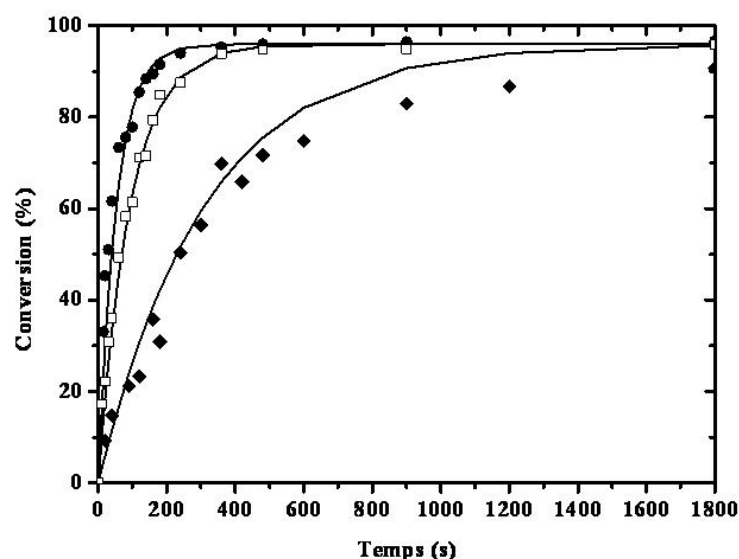


Figure 10: Conversion du monomère en fonction du temps de réaction lors de la polymérisation en masse du D5 ($2,58 \text{ mol.L}^{-1}$) catalysée par la base P_4^tOct ($1,75 \text{ mol.L}^{-1}$) pour différentes températures : \blacklozenge : 100°C , \square : 110°C , \bullet : 120°C

Nous pouvons constater que l'évolution de la consommation en monomère en fonction du temps de réaction possède le profil d'une cinétique du premier ordre comme défini dans la littérature. Cette réaction étant un équilibre qui n'aboutit pas à la consommation totale du monomère, comme exprimé dans la Figure 7, la définition de la cinétique chimique doit prendre en compte cette donnée en définissant par $[\text{D5}]_e$ la concentration à l'équilibre en monomère résiduel et/ou réobtenu par réaction de « back-biting ». Dans les expériences réalisées ici nous constatons que nous sommes en présence

de 5% de monomère résiduel en fin de réaction. Nous pouvons donc exprimer la cinétique chimique de cette polymérisation par l'équation 1 avec $[I]$ la concentration en catalyseur.

$$-\frac{d[D5]}{dt} = K_{app} \cdot ([D5] - [D5]_e) \quad \text{avec} \quad K_{app} = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot [I] \quad (1)$$

Afin de constater l'ordre premier de la réaction concernant la concentration du monomère, prenant en compte l'équilibre final, il est nécessaire de passer par la linéarisation de l'équation 1 ce qui aboutit à l'équation 2.

$$\ln \left(\frac{[D5]_0 - [D5]_e}{[D5] - [D5]_e} \right) = f(t) \quad (2)$$

Le tracé de cette équation pour la réaction de la base P_4^tBu est présenté dans la Figure 11. Force est de constater que les données obtenues avant l'état d'équilibre sont linéarisables selon l'équation 2 et nous pouvons donc conclure que la réaction de polymérisation du D5 catalysée par des bases phosphazènes est du premier ordre par rapport au monomère en tenant compte de l'apparition de l'équilibre. Il en est de même pour le second catalyseur testé.

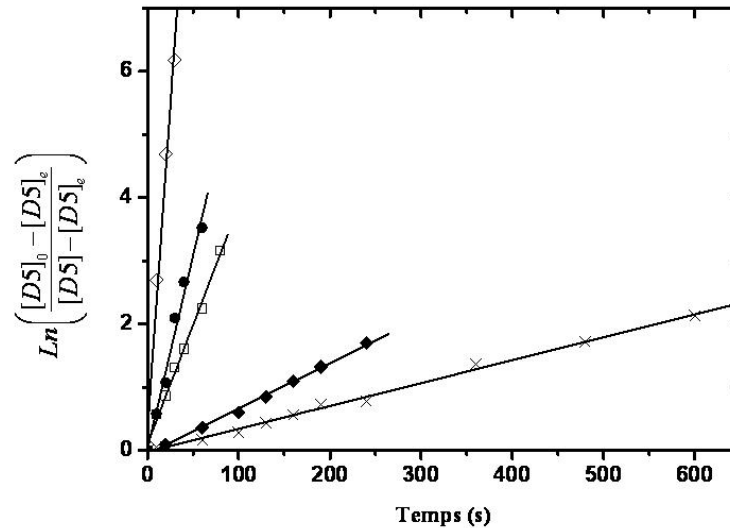


Figure 11: Linéarisation visant la vérification du premier ordre de la réaction vis-à-vis du monomère pour la réaction catalysée par le P_4^tBu à différentes températures : \times : 90°C, \blacklozenge : 100°C, \square : 110°C, \bullet : 120°C, \diamond : 130°C

L'intérêt de travailler à plusieurs températures avec la même concentration en superbases réside dans la possibilité d'obtenir l'énergie d'activation (E_a) de la réaction qui révèle l'effet de la température sur la cinétique de réaction. En effet, la linéarisation des coefficients de vitesse obtenus pour les différentes températures en fonction de l'inverse de la température nous permet de constater l'adéquation de ce type de réaction avec la loi d'Arrhenius. Ceci est confirmé par le tracé de la Figure 12.

L'énergie d'activation est donnée par la valeur de la pente des droites représentées. Les deux correspondent à une valeur de $E_a = 110 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ce résultat donne directement l'énergie d'activation de la polymérisation par ouverture de cycle du D5. Il est donc normal que les valeurs soient les mêmes quel que soit le catalyseur d'une même famille utilisé. De plus, cette valeur peut être comparée à celles concernant les monomères D3 (46 kJ.mol^{-1}) et D4 (76 kJ.mol^{-1}) fournies par la littérature [30]. Comme nous pouvons le constater, l'énergie d'activation de la polymérisation par ouverture de cycle anionique de cyclosiloxane augmente linéairement avec la taille du cycle pour les trois premières entités de cette famille (Figure 13).

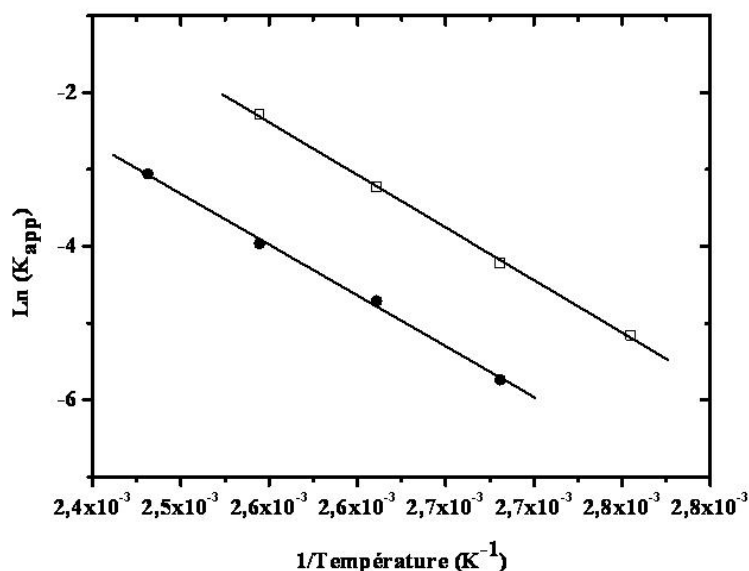


Figure 12: Diagramme d'Arrhenius pour la polymérisation du D5 en masse catalysée par le P_4^tBu (□) et le P_4^tOct (●) à des concentrations de $1,75.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

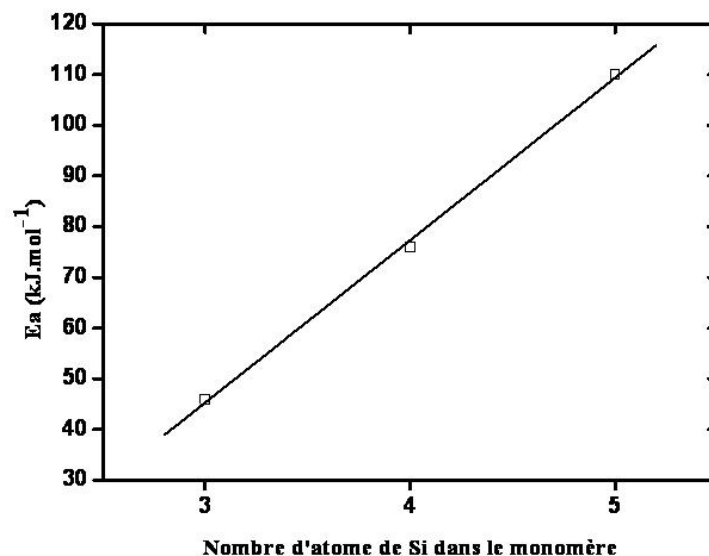


Figure 13: Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la taille du monomère cyclique: D3, D4, D5

Finalement, pour être complète, la cinétique chimique exprimée selon l'équation 1 prend en compte la présence du catalyseur dans l'expression des coefficients de vitesse (K_{app}). Afin de connaître l'ordre de la réaction lié à cette entité il est nécessaire de réaliser une série d'expériences à température fixe et en faisant varier la quantité de catalyseur. En effet, à température constante le coefficient de vitesse s'exprime uniquement comme le produit d'une constante par la concentration en catalyseur comme dans l'équation 3.

$$K_{app} = Ae^{\frac{E_a}{R.T}}.[I] \text{ avec } T = \text{Constante} \quad K_{app} = B.[I] \quad (3)$$

Pour des raisons de commodité nous avons choisi de travailler à une température de 100°C ce qui permet de jouer sur la quantité de catalyseur tout en suivant la cinétique chimique précisément. La Figure 14 présente les résultats de cette analyse et confirme une réaction de premier ordre vis-à-vis du catalyseur ce qui est conforme avec les résultats présentés dans la littérature. La légère différence que l'on peut constater sur l'ordre de l'amorceur (1,1 ou lieu de 1) peut avoir deux origines. La première est logiquement l'erreur expérimentale qui peut entrer en jeu. La seconde réside dans les conditions expérimentales. En effet, nous sommes très proche d'une polymérisation en masse, cependant, le catalyseur est ajouté avec un faible quantité (au maximum 22 µL pour 2g de monomère) d'heptane. Ce volume de solvant varie légèrement en fonction des quantités de base utilisées ce qui implique une différence minime dans les conditions expérimentales. Il

semble que cette explication soit suffisante pour expliquer notre résultat sans faire appel à d'éventuelles interactions entre extrémités de chaînes actives et catalyseur qui peuvent également provoquer l'apparition d'ordres partiels. Par exemple, un tel phénomène est observé lorsque des bases de métaux alcalins sont employées. L'apparition d'ordre partiel provient de la formation d'agrégats entre les extrémités silanolates actives et les métaux alcalins mis en œuvre, ce qui résulte en la coexistence d'espèces dormantes et une quantité de silanolates actifs. Dans notre cas, un tel phénomène semble pouvoir être totalement exclu puisque le contre-ion qu'est la forme protonée de la superbase est suffisamment volumineux pour que l'anion silanolate soit « nu » ou convenablement dissocié.

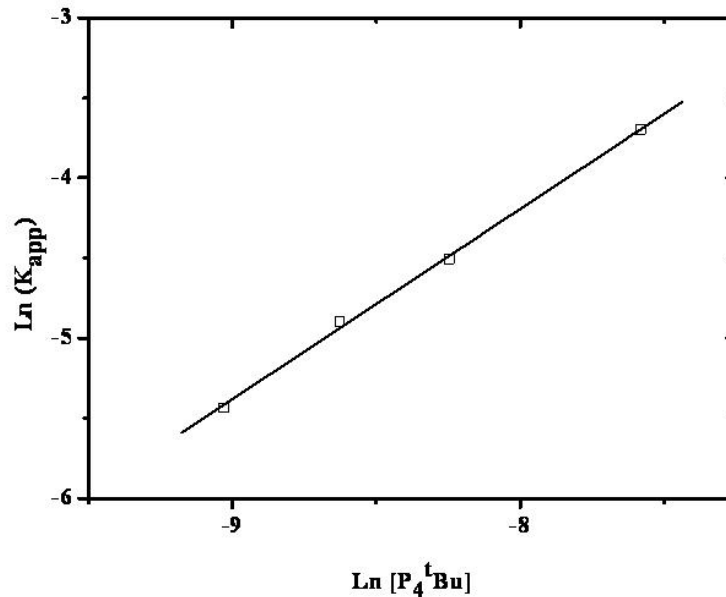


Figure 14: Détermination de l'ordre par rapport au catalyseur à 100°C pour la $P_4^t\text{Bu}$ (concentrations : 100, 102, 68 et 46 ppm). Régression linéaire: $\text{Ln}(K_{\text{app}}) = 1,1 \text{ Ln} [P_4^t\text{Bu}] + 5,3$

Au final, la cinétique chimique de ces réactions de polymérisation peut s'exprimer selon le catalyseur utilisé par les équations 4 et 5 pour, respectivement, la base $P_4^t\text{Bu}$ et la base $P_4^t\text{Oct}$.

$$-\frac{d[D5]}{dt} = 1,35 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{110 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \cdot [I] \cdot ([D5] - [D5]_e) \quad (4)$$

$$-\frac{d[D5]}{dt} = 8,23 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{110 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \cdot [I] \cdot ([D5] - [D5]_e) \quad (5)$$

L'utilisation de ces équations est illustrée Figure 9 et Figure 10. Dans ces figures les lignes pleines tracées correspondent aux prévisions que l'on peut faire à l'aide des équations 4 et 5.

Le constat flagrant qui peut être établi quant à ces résultats concerne la différence de vitesse de réaction catalysée par les deux bases étudiées (Figure 10 et Figure 9). Cette différence peut être révélée par analyse du facteur de fréquence qui est plus élevé pour la base P_4^tBu . En effet, malgré leurs basicités comparables, la base P_4^tOct dont la basicité (42,7) est légèrement plus élevée que celle de la P_4^tBu (41,9) impose des cinétiques plus lentes pour des conditions expérimentales comparables. La seule différence entre ces composés provient de la chaîne alkyle liée à un atome d'azote. Cette différence joue essentiellement sur la taille du composé. Les cations protonés correspondant présentent donc une envergure stérique différente et plus importante pour la forme tertio-octyle. Afin d'expliquer ce phénomène nous pouvons nous appuyer sur une étude concernant la polymérisation de D3 et D4 amorcée par un hydroxyde d'oligophosphazène [30].

Les auteurs de cette publication constatent que l'apparition de cycles d'ordre supérieur au monomère ne prend de l'importance qu'une fois que la consommation en monomère initiale est déjà avancée. La faible interaction de l'ion silanolate avec son contre-ion est à l'origine de cette importante différence par rapport à une polymérisation amorcée à l'aide de bases alcalines. Dans ce dernier cas, il y a une forte interaction possible entre la chaîne polymère et le contre-ion métallique ce qui crée un état de transition multicentre qui favorise l'attaque du silanolate sur sa propre chaîne dans une réaction de « back-biting » (Figure 15) ainsi qu'un possible transfert de chaîne (Figure 16).

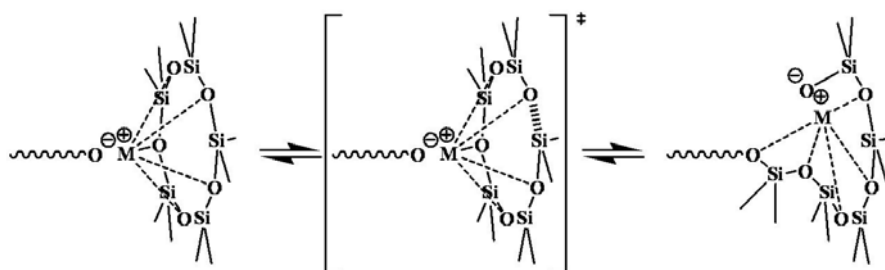


Figure 15: Schéma de l'interaction multicentre entre le contre ion métallique M^+ du centre actif et le monomère ou la chaîne siloxane porteuse du centre actif qui permet d'expliquer les interactions en faveur de la réaction de « back biting »

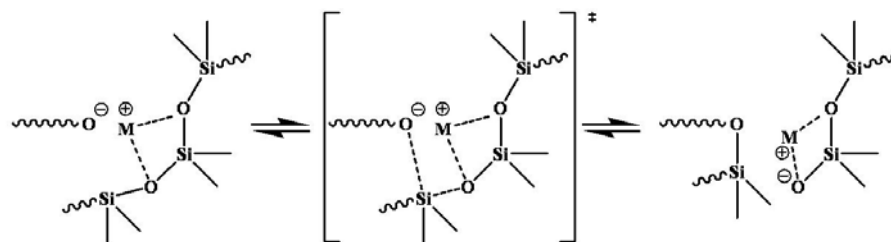


Figure 16: Schéma de l'interaction entre le contre-ion métallique M^+ du centre actif et les chaînes siloxanes voisines qui permet d'expliquer les interactions en faveur d'une réaction de dismutation

Au contraire, dans notre système catalytique, la paire d'ions silanolate/phosphazène protoné est faiblement liée et il y a peu d'interaction entre les liaisons siloxanes et le contre-ion de l'espèce active qui est une espèce électrophile trop faible. Ceci joue en la défaveur de la mise en place d'une configuration de type multicentre et défavorise donc les réactions de dépolymérisation par « back-biting ». Ceci étant, les siloxanes de la chaîne pourraient très bien jouer le rôle d'électrophile envers l'anion silanolate. Cette dernière hypothèse est exclue suite à des analyses RMN du ^{29}Si qui ne révèlent pas d'intermédiaire silicone ionique à cinq membres pour former le D5. Les auteurs concluent que la réaction de propagation passe par un intermédiaire résultant de l'insertion d'un monomère entre le couple silanolate/contre-ion avant que le monomère ne soit attaqué. Ainsi, la formation de D5 nécessite la rupture de cet intermédiaire et c'est pour cette raison qu'il faut attendre une diminution de la concentration en monomère D4 pour voir apparaître ce phénomène.

Nos observations peuvent conforter l'hypothèse de l'existence d'un tel « complexe » intermédiaire que forme l'insertion d'un monomère entre la paire d'ion centre actif/contre-ion (Figure 17). En effet, la vitesse de réaction bien plus élevée conférée par la base stériquement la moins encombrée (P_4^tBu) pour des basicités comparables va dans ce sens. Le contre-ion formé par la forme protonnée de la base de moindre envergure spatiale peut faciliter l'approche et l'insertion d'une espèce monomère afin de former le complexe préalable à l'ouverture de cycle.

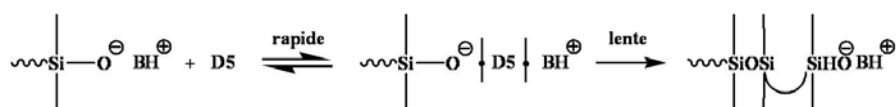


Figure 17: Probable complexe intermédiaire d'insertion de monomère dans la propagation de la réaction de polymérisation par une superbase

4.2. Point de vue rhéologique

Les propriétés viscoélastiques d'un milieu réactionnel à température et vitesse de cisaillement constantes dépendent fortement des variations des masses molaires en masse et des distributions de masses molaires. Ces dernières données sont fonction de l'avancement de la réaction chimique de polymérisation. Afin de réaliser le suivi rhéologique de la polymérisation *in situ* des chaînes linéaires nous allons enregistrer, à une fréquence donnée, les variations du module complexe de cisaillement en fonction du temps. Il faut noter, dans le cas de la polymérisation par ouverture de cycle d'un cyclosiloxane, que le monomère est présent dans le milieu réactionnel tout au long de la réaction chimique. Ainsi, les propriétés rhéologiques du milieu réactionnel ne sont pas celles d'un polymère, mais celle d'une solution de polymère dilué dans son monomère. Cet effet de dilution modifie fortement la rhéologie du système et sera pris en compte.

Dans ce type d'étude, le choix de la fréquence de sollicitation est important afin de réaliser un suivi précis des fonctions viscoélastiques au cours du temps. En effet, le temps d'une mesure doit évidemment être court et inférieur au temps caractéristique de l'évolution du système réactif. Cette notion a été mise en équation sous la forme du « nombre de mutation » lors de l'étude de systèmes réactifs réticulables [42] et est définie selon l'équation 6 où Δt représente le temps d'une mesure.

$$N_{mu} = \Delta t \cdot \frac{1}{g} \cdot \frac{\partial g}{\partial t} \quad \text{avec } g = G' \text{ et } G'' \quad (6)$$

Dans notre cas, l'évolution du module de cisaillement complexe, obtenu selon l'équation 7 avec G' le module élastique et G'' le module visqueux, présente une variation sur six décades en quelques minutes comme le montre la Figure 18 dans laquelle est présenté l'évolution caractéristique des modules de conservation et de perte lors d'une réaction de polymérisation étudiée.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (7)$$

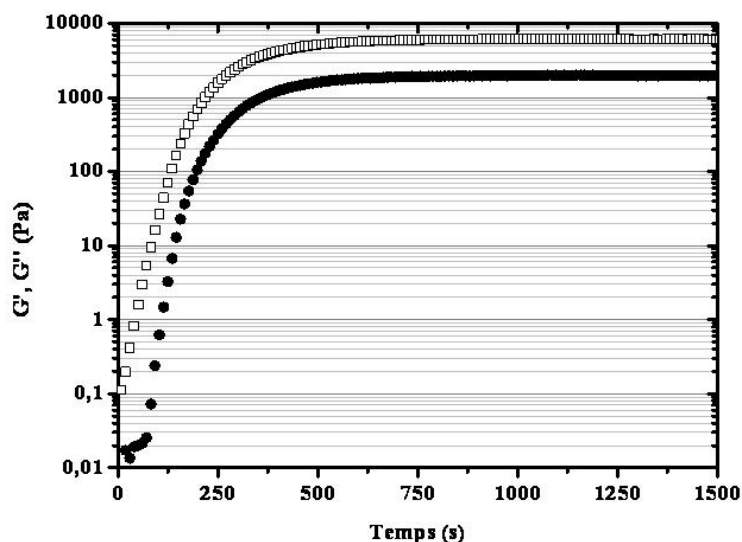


Figure 18: Evolution caractéristique des modules viscoélastiques G' (●) et G'' (□) en fonction du temps de la réaction de polymérisation ($T=90^{\circ}\text{C}$, P_4^tBu à $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

Il est communément admis qu'un travail effectué à une fréquence qui permet d'obtenir un nombre de mutation inférieur à 0,1 est propice pour analyser correctement les variations viscoélastiques d'un système réactif. Pour nos expériences, une fréquence $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$ a été finalement choisie. Ce choix est le résultat d'un compromis entre le respect d'un nombre de mutation qui permette une mesure adéquate de l'évolution du système et le fait d'utiliser une fréquence qui nous placerait dans le domaine linéaire du système qui autoriserait par la suite de considérer que la viscosité du milieu réactionnel est newtonienne.

Afin de vérifier que nous sommes toujours dans le domaine linéaire en fin de polymérisation avec la fréquence utilisée nous avons réalisé des expériences de balayage en fréquence ($10^{-2} < \omega \text{ (rad.s}^{-1}) < 10^2$) à différentes températures ($80 < T \text{ (}^{\circ}\text{C)} < 110$) sur une mélange réactif après la polymérisation, ceci afin d'appliquer le principe de superposition temps/température. La courbe maîtresse présentée (Figure 19) montre qu'à la fréquence de travail choisie nous sommes, bien qu'en extrême limite, dans le domaine linéaire.

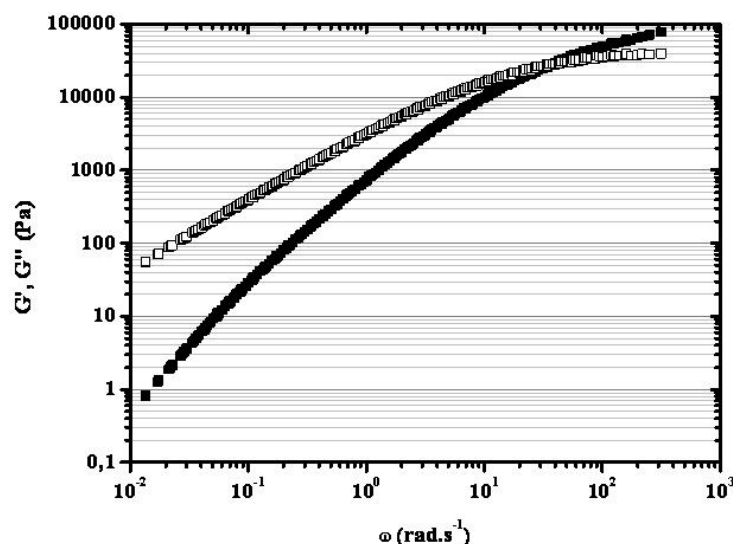


Figure 19: Courbe maîtresse issue de la superposition temps/température pour les modules G' et G'' en fonction de la fréquences pour le polymère synthétisé en Figure 18

Nous pouvons donc admettre que les expériences sont réalisées dans le domaine linéaire jusqu'à la fin des réactions de polymérisation. Ainsi, dans un but pratique et avec la volonté de mettre au point un modèle solide mais d'élaboration aisée, les variations cinétiques des réactions mesurées peuvent être exprimée sous la forme du module complexe de la viscosité ($|\eta^*(\omega)|$) qui peut lui-même être réduit et exploité sous la forme de la viscosité newtonienne.

L'hypothèse qui sert de base à la mise au point de notre modèle est la suivante : la polymérisation que nous étudions devrait fournir des masses molaires équivalentes pour des mêmes états d'avancements puisque, dans ce type de réaction, l'évolution de la masse molaire est quasi linéaire avec le temps. Donc, pour des même états d'avancement, la viscosité devrait être la même puisque cette viscosité résulte d'un mélange de macromolécules de masses comparables. Selon cette hypothèse, le tracé de la viscosité en fonction de l'avancement de la réaction (équivalent à la conversion en monomère) pour les différentes expériences réalisées devrait aboutir à une superposition des courbes.

Ainsi, afin de vérifier cette hypothèse la Figure 20 présente la représentation graphique de l'évolution de la cinétique rhéologique (évolution de la viscosité newtonienne avec le temps) en fonction de la cinétique chimique (évolution de la conversion du monomère en polymère en fonction du même temps). Le graphique final exprime donc la viscosité newtonienne en fonction de la conversion. Pour ce faire, les différentes courbes

de viscosités utilisées ont été reportées à la température de référence de 90°C à l'aide du facteur de translation calculé par l'intermédiaire de l'énergie d'activation à l'écoulement (E) du PDMS ($E \approx 27 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [43]) selon l'équation 8 avec T et T_0 les températures de travail et de référence.

$$a_T = e^{\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)} \quad (8)$$

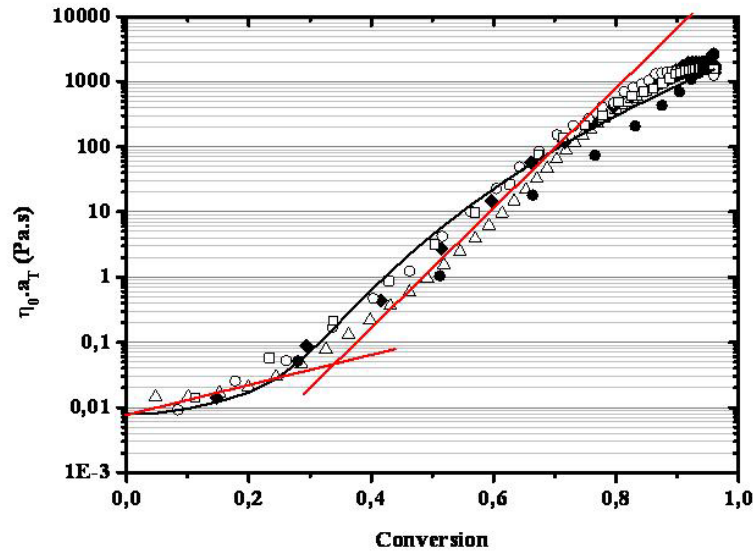


Figure 20: Courbe exposant la variation de viscosité en fonction de la conversion pour différentes températures et catalyseurs. P_4^tBu - Δ : 90°C, \square : 100°C, \bullet : 110°C et P_4^tOct - \circ : 110°C, \blacklozenge : 120°C

Comme nous pouvons le constater sur ce graphique, la tendance d'une courbe maîtresse se dégage ainsi que le prévoyait l'hypothèse préalablement avancée. Quelle que soit la base tétramère employée la viscosité des mixtures réactives est donc comparable pour un même taux de conversion en monomère ce qui implique un accroissement linéaire des masses molaires en fonction du temps de réaction. Un modèle permettant de prédire la viscosité en fonction de la conversion et donc au final du temps peut être construit.

Ainsi que nous l'avons précisé plus haut le système réactif d'une polymérisation par ouverture de cycle se déroule de telle sorte que nous sommes en présence de monomère du début à la fin de la polymérisation. Il est donc nécessaire de prendre en compte ce phénomène de dilution lors de l'élaboration du modèle. Soit la notation ϕ pour

exprimer la concentration volumique en monomère, nous pouvons la rapporter à la conversion en polymère (p) selon l'équation 9.

$$\varphi \cong p \quad (9)$$

Lors de la polymérisation les chaînes macromoléculaires dont la masse s'accroît vont passer au-delà de la masse molaire critique d'enchevêtrement. Le milieu réactionnel présente donc une transition entre le régime de Rouse et le régime enchevêtré. La viscosité newtonienne dans ces régimes peut s'exprimer en fonction de la concentration volumique en monomère et de la viscosité newtonienne du polymère en masse selon, respectivement, les équations 10 et 11. Dans ces expressions apparaît le facteur a_φ , qui correspond à une correction de volume libre qui prend en compte l'évolution de la température de transition vitreuse du polymère avec la dilution.

$$\eta_{0,solution} = \eta_{0,masse} \cdot \varphi \cdot a_\varphi \quad (10)$$

$$\eta_{0,solution} = \eta_{0,masse} \cdot \varphi^4 \cdot a_\varphi \quad (11)$$

Concernant la viscosité newtonienne, une loi générale a été établie sur l'ensemble du domaine de dilution qui prend en compte le comportement en régime de Rouse et en régime enchevêtré [44]. Cette loi, qui traduit l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction de la dilution, prend en compte la masse molaire moyenne en poids (M_w) et la dilution du polymère et est exprimée selon l'équation 12.

$$\eta_0(\varphi) = (1 - \varphi) \cdot \eta_{0,plastifiant} + K \cdot \varphi \cdot a_\varphi \cdot M_w \cdot \left[1 + \left(\varphi^b \cdot \frac{M_w}{M_c} \right)^c \right] \quad (12)$$

Dans cette équation apparaît la viscosité du « plastifiant » qui dans notre cas correspond à celle du monomère qui est l'espèce diluante.

D'un point de vue théorique les valeurs de 1,25 et 2,4 pour les coefficients b et c correspondent aux lois puissances pour les régime de Rouse et enchevêtré (équations 10 et 11) ainsi qu'aux lois puissances qui existent entre la masse molaire moyenne en masse et la viscosité pour ces deux régimes représentés par les équation 13 et 14 pour respectivement le régime de Rouse et le régime enchevêtré.

$$\eta_0 \propto M_w^1 \quad (13)$$

$$\eta_0 \propto M_w^{3,4} \quad (14)$$

Afin de simplifier le développement nécessaire à la mise en place du modèle nous pouvons constater que le polydiméthylsiloxane présente une température de transition vitreuse très basse ($T_g = -125^\circ\text{C}$). Ceci correspond, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, à un polymère dont la chaîne est très flexible ce qui nous permet de nous dispenser d'utiliser le facteur de correction de volume libre en estimant que l'évolution de la température de transition vitreuse entre le monomère et les différentes longueur de chaîne polymère est insignifiante. L'équation 12 se transforme ainsi en 13.

$$\eta_0(\varphi) = (1 - \varphi) \cdot \eta_{0, \text{monomère}} + K \cdot \varphi \cdot M_w \cdot \left[1 + \left(\varphi^b \cdot \frac{M_w}{M_c} \right)^c \right] \quad (13)$$

Le modèle prend en compte la masse molaire moyenne en masse critique qui représente la transition entre le régime de Rouse et le régime enchevêtré. Cette valeur peut être tirée de la littérature et est approximativement de $M_c \approx 30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ [45, 46].

Comme il a été précisé plus tôt, l'obtention d'une courbe maîtresse dans ce type de réaction de polymérisation vient confirmer l'hypothèse d'un accroissement quasi linéaire de la masse des macromolécules avec le temps. Ceci peut s'exprimer selon l'équation 14 et s'intègre dans l'équation 13 pour devenir 15.

$$M_w = k' \cdot \varphi \quad (14)$$

$$\eta_0(\varphi) = (1 - \varphi) \cdot \eta_{0, \text{monomère}} + K \cdot k' \cdot \varphi^2 \cdot \left[1 + \left(\frac{\varphi^{b+1} \cdot k'}{M_c} \right)^c \right] \quad (15)$$

La constante k' introduite peut être obtenue par observation de la Figure 20 et combinaison avec l'équation 16 qui exprime la masse molaire critique qu'il est nécessaire d'atteindre pour être à la frontière de l'enchevêtrement en milieu dilué.

$$M_{c,solution} = M_{c,masse} \cdot \phi^{-1,25} \quad (16)$$

En effet, nous pouvons noter sur la Figure 20 que la transition entre le régime de Rouse et le régime enchevêtré dans le système dilué réactif en présence s'effectue pour une concentration approximative en polymère de 35%. Selon l'équation 16, nous obtenons donc une masse molaire critique entre enchevêtrement en solution ($M_{c,solution}$) de 110 000 g.mol⁻¹. De ceci découle la valeur du coefficient k' qui est voisine de 290 000 g.mol⁻¹.

Finalement, les dernières constantes nécessaires à la mise au point du modèle que sont K et c sont obtenues à l'aide de la méthode qu'est l'ajustement par la méthode des moindres carrés entre les données expérimentales et le modèle en fonction des variables attribuées. Dans ce cas, la résolution numérique du système aboutit à des valeurs de $c = 4$ et $K = 9,8.10^{-7}$ mol.g⁻¹.Pa.s.

Force est de constater, en injectant ces constantes dans l'équation 15, que la viscosité newtonienne est fonction de la masse molaire moyenne en masse selon une loi puissance de 5 (équation 17). Cette observation est loin de la loi puissance de 3,4 communément admise pour des polymères dont les distributions de masses molaires sont très resserrées. Cependant, une loi puissance de 4,95 [47] a été observée pour des échantillons de polystyrène dont la polymolécularité est faible. De même une loi puissance de 4,6 [40] est observée lors d'une étude sur la poly(ϵ -caprolactone) polymérisée *in situ* dans l'entrefer d'un rhéomètre.

Comme nous l'avons souligné lors de l'étude chimique de la cinétique de cette polymérisation, l'équivalence de la liaison siloxane vis-à-vis du centre actif entraîne des réactions de dismutation. Ce type de réaction conduit à une augmentation de l'indice de polymolécularité à la différence des polymérisations par ouverture de cycles dites « contrôlées ». Ceci est révélé par la valeur de la complaisance des échantillons polymères en fin de polymérisation $J_e^0 \approx 3.10^{-4}$ Pa⁻¹ alors que la complaisance d'échantillons de polydiméthylsiloxane dont l'indice de polymolécularité est proche de 1 est de $J_e^0 \approx 1.10^{-5}$ Pa⁻¹.

$$\eta_0 \propto M_w^5 \quad (17)$$

Ces observations peuvent étayer la valeur élevée de la loi puissance obtenue au cours de l'élaboration de notre modèle.

Afin de valider les résultats obtenus nous pouvons exploiter le modèle et le confronter à des valeurs issues de la littérature. Ainsi, le modèle permet de faire une prévision de la masse molaire moyenne en masse atteinte à la fin de la réaction. La viscosité atteinte est de 2000 Pa.s ce qui, en utilisant l'équation 15 et les coefficients obtenus permet de prévoir une masse molaire moyenne en masse finale de l'ordre de 290 000 g.mol⁻¹. Cette valeur est à rapprocher des données de la littérature. En effet, des articles [45, 46] présentant l'évolution de la masse molaire moyenne en masse en fonction de la viscosité newtonienne reportent une masse molaire approximative de 300 000 g.mol⁻¹ pour une viscosité proche de 2000 Pa.s. La bonne adéquation entre les valeurs calculées par notre modèle et les valeurs expérimentales tirées de la littérature conforte donc la validité de ce modèle..

Finalement, les Figure 21 et Figure 22 présentent les représentations graphiques de l'utilisation du modèle mis en place qui tiennent compte à la fois de la cinétique chimique et des développements rhéologiques réalisés. Ces graphiques montrent bien que l'équation obtenue prédit avec une bonne précision l'évolution de la viscosité en fonction du temps lors de la réaction de polymérisation.

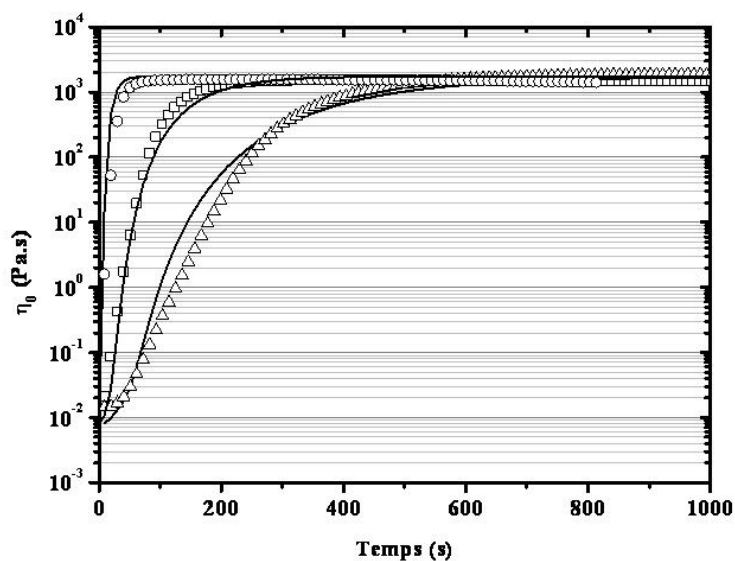


Figure 21: Tracé de la viscosité en fonction du temps pour la base P₄^tBu à différentes températures. Visualisation du modèle en ligne pleine. Δ : 90°C, □ : 100°C, ○ : 120°C

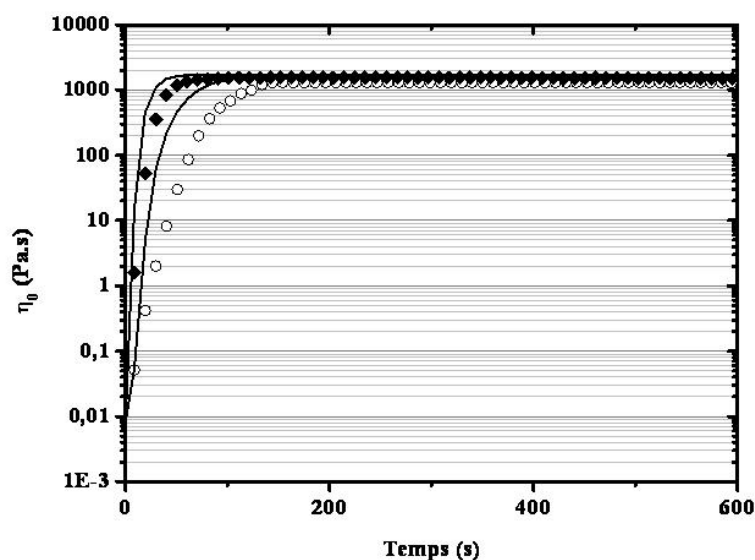


Figure 22: Tracé de la viscosité en fonction du temps pour la base P_4^tOct à différentes températures. Visualisation du modèle en ligne pleine. \circ : $110^\circ C$, \blacklozenge : $120^\circ C$

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié avec précision la cinétique chimique et l'évolution de paramètres viscoélastiques d'un système réactif. Ce système consiste en la polymérisation par ouverture de cycle du décaméthylcyclopentasiloxane amorcée par des anions hydroxyl formés par la dissociation des molécules d'eau physisorbées dans le monomère brut. Cette dissociation des molécules d'eau est provoquée par l'utilisation de bases phosphazène, ou superbases, qui peuvent donc être considérées comme des catalyseurs vis-à-vis de la réaction globale.

Cette étude nous permet de mettre en avant la nécessité d'utiliser des phosphazènes dont la basicité est au-delà d'un certain seuil afin de réaliser la réaction de polymérisation dans des conditions de temps a priori compatibles avec des applications ultérieures en extrudeuse. En effet, des cinq bases comparées, seules les deux dont la basicité, mesurée par le pK_{BH}^+ dans l'acétonitrile, est de l'ordre de 42 permettent d'atteindre l'équilibre de la réaction de polymérisation en quelques minutes. Ces bases tétramériques possèdent des envergures stériques différentes. La comparaison des vitesses de polymérisation de ces bases montre que la moins encombrée est celle qui débouche sur la cinétique la plus rapide. Ceci nous permet, en relation avec une étude récente d'étayer une hypothèse de complexe d'insertion de monomère entre l'espèce active qu'est l'anion silanolate et son contre-ion

qu'est la forme protonée de la base phosphazène. Cette étude nous permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du D5 (110 kJ.mol^{-1}).

D'autre part, le suivi de données viscoélastiques telles que les modules de conservation et de perte lors de la réaction de polymérisation permet de mettre au point un modèle de prédiction de l'évolution de la viscosité en fonction du temps lors de la polymérisation. Ce modèle tient compte de la cinétique chimique, et donc de la température et de la concentration en catalyseur. Il est élaboré sur l'hypothèse et l'observation de l'existence d'une courbe maîtresse lorsque la viscosité est reportée en fonction de l'état d'avancement de la réaction, ce qui suppose une évolution quasi linéaire de la masse molaire des chaînes lors des réactions de polymérisation compatible avec ce type de polymérisation bien que des réactions de dismutation soient présentes. Finalement, un minimum d'expériences ont permis, à l'aide d'un développement théorique, de mettre en place un modèle solide qui permet la prévision de l'évolution de la viscosité du mélange réactif.

Suite à cette étude, nous pouvons confirmer l'intérêt des bases phosphazènes pour la polymérisation de cyclosiloxanes en extrusion. Pour des raisons cinétiques, les bases tétramériques sont propices à cet emploi. Pour notre part, nous faisons le choix d'utiliser la base qui catalyse le plus efficacement la polymérisation du D5 et donc la P_4^tBu sera le catalyseur utilisé dans la suite de l'étude.

Références bibliographiques

1. Gololobov, Y. G.; Zhmurova, I. N.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1981**, 37 (3), 437-472.
2. Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1992**, 48 (8), 1353-1406.
3. Bock, H.; Schnöller, M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, 7 (8), 636.
4. Zimmer, H.; Singh, G. *Journal Of Organic Chemistry* **1963**, 28 (2), 483-486.
5. Schwesinger, R.; Schlemper, H. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, 26 (11), 1167-1169.
6. Schwesinger, R.; Schlemper, H.; Hasenfratz, C.; Willaredt, J.; Dambacher, T.; Breuer, T.; Ottaway, C.; Fletschinger, M.; Boele, J.; Fritz, H.; Putzas, D.; Rotter, H. W.; Bordwell, F. G.; Satish, A. V.; Ji, G.-Z.; Peters, E.-M.; Peters, K.; Von Schnering, G. H.; Walz, L. *Liebigs Annalen* **1996**, 1055-1081.
7. Schwesinger, R.; Hasenfratz, C.; Schlemper, H.; Walz, L.; Peters, E.-M.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, 32 (9), 1361-1363.
8. Kolomeitsev, A. A.; Koppel, I. A.; Rodima, T.; Barten, J.; Lork, E.; Roschenthaler, G. V.; Kaljurand, I.; Kutt, A.; Koppel, I.; Maemets, V.; Leito, I. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (50), 17656-17666.
9. Rodima, T.; Kaljurand, I.; Pihl, A.; Maemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67 (6), 1873-1881.
10. Kaljurand, I.; Rodima, T.; Pihl, A.; Maemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Mishima, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68 (26), 9988-9993.
11. Memeger, W. *US* 5,399,662, **1995**.
12. Memeger, W.; Campbell, G. C.; Davidson, F. *Macromolecules* **1996**, 29 (20), 6475-6480.
13. Pietzonka, T.; Seebach, D. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, 32 (5), 716-717.
14. Börner, H. G.; Heitz, W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199 (9), 1815-1820.
15. Eßwein, B.; Steidl, N. M.; Möller, M. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, 17 (2), 143-148.

16. Schlaad, H.; Kukula, H.; Rudloff, J.; Below, I. *Macromolecules* **2001**, 34 (13), 4302-4304.
17. Förster, S.; Krämer, E. *Macromolecules* **1999**, 32 (8), 2783-2785.
18. Toy, A. A.; Reinicke, S.; Muller, A. H. E.; Schmalz, H. *Macromolecules* **2007**, 40 (15), 5241-5244.
19. Schmalz, H.; Lanzendörfer, M. G.; Abetz, V.; Müller, A. H. E. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204 (8), 1056-1071.
20. Zhang, L.; Nederberg, F.; Messman, J. M.; Pratt, R. C.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (42), 12610-12611.
21. Zhang, L.; Nederberg, F.; Pratt, R. C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *Macromolecules* **2007**, 40 (12), 4154-4158.
22. Burkus, F. S.; Matyjaszewski, K.; Rubinsztajn, S. *US* 5,688,888, **1997**.
23. Grzelka, A.; Chojnowski, J.; Cypryk, M.; Fortuniak, W.; Hupfield, P. C.; Taylor, R. G. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 660 (1), 14-26.
24. Molenberg, A.; Möller, M. *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, 16 (6), 449-453.
25. Molenberg, A.; Möller, M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198 (3), 717-726.
26. Hupfield, P. C.; Taylor, R. G. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1999**, 9 (1), 17-34.
27. Bischoff, R.; Currie, J. S.; Herron, W.; Taylor, R. *US* 5,883,215, **1999**.
28. Harkness, B.; Taylor, R. *US* 6,001,928, **1999**.
29. Bischoff, R.; Taylor, R. *US* 6,555,662, **2003**.
30. Grzelka, A.; Chojnowski, J.; Fortuniak, W.; Taylor, R. G.; Hupfield, P. C. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2004**, 14 (2), 85-99.
31. Currie, J.; Griffith, P.; Herron, W.; Taylor, R. *US* 6,054,548, **2000**.
32. Currie, J.; Griffith, P.; Herron, W.; Taylor, R. *US* 6,221,993, **2001**.
33. Currie, J.; Griffith, P.; Herron, W.; Taylor, R. *US* 6,184,330, **2001**.
34. Hupfield, P.; Surgenor, A.; Taylor, R. *US* 6,284,859, **2001**.
35. Eglin, D.; de la Cro Habimana, J.; Hupfield, P.; Surgenor, A.; Taylor, R. *US* 6,448,196, **2002**.
36. Hupfield, P.; Surgenor, A.; Taylor, R. *US* 6,353,075, **2002**.
37. Hupfield, P.; Moloney, G.; Surgenor, A.; Taylor, R. *US* 6,346,593, **2002**.

38. Van Dyke, M. E.; Clarson, S. J. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1998**, 8 (2), 111-117.
39. Paulasaari, J. K.; Weber, W. P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201 (14), 1585-1592.
40. Gimenez, J.; Cassagnau, P.; Michel, A. *Journal of Rheology* **2000**, 44 (3), 527-547.
41. Bouilloux, A.; Macosko, C. W.; Kotnour, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, 30 (11), 2431-2436.
42. Mours, M.; Winter, H. H. *Rheologica Acta* **1994**, 33 (5), 385-397.
43. Di Landro, L.; Levi, M.; Nichetti, D.; Consolo, A. *European Polymer Journal* **2003**, 39 (9), 1831-1838.
44. Marin, G.; Menezes, E.; Raju, V. R.; Graessley, W. W. *Rheologica Acta* **1980**, 19 (4), 462-476.
45. Longin, P. Y.; Verdier, C.; Piau, M. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1998**, 76 (1-3), 213-232.
46. Ressia, J. A.; Villar, M. A.; Vallés, E. M. *Polymer* **2000**, 41 (18), 6885-6894.
47. Montfort, J. P.; Marin, G.; Monge, P. *Macromolecules* **1986**, 19 (7), 1979-1988.

« Tout ce qui existe dans l'univers est le fruit du hasard et de la nécessité »
Démocrite

CHAPITRE III :
ETUDE DE LA SYNTHÈSE D'ARCHITECTURES
 α,ω -FONCTIONNELLES A L'AIDE D'UNE MOLECULE MODELE

1. Introduction

2. Utilisation d'oligomères de polyorganosiloxanes comme limiteurs de chaînes

3. Stratégie expérimentale

3.1 Choix de la molécule modèle

3.2 Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire

3.2.1 Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN 1H)

3.2.2 Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si)

3.3 Chromatographie d'exclusion stérique

3.4 MALDI-TOF

3.5 Chromatographie gazeuse à détection spectrométrie de masse

3.6 Partie expérimentale

3.6.1 Préparation de la molécule modèle

3.6.2 Utilisation de la molécule modèle comme limiteur de chaîne

4. Résultats et discussion

4.1 Synthèse de la molécule modèle

4.2 Polymérisation anionique du D5 en présence du « macro-limiteur » de chaîne modèle

5. Conclusion

1. Introduction

Lors de l'étude bibliographique concernant les matériaux élastomères thermoplastiques à base de copolymères triblocs nous avons souligné l'intérêt de préparer des macromolécules dont le squelette est composé d'un bloc central « souple » et de deux blocs latéraux « rigides ». Les appellations « souple » et « rigide » se réfèrent à la température de transition vitreuse de ces séquences par rapport à la température de service du matériau. Dans cette optique nous avons pour objectif d'étudier la préparation de copolymères dont la partie centrale est à base de polydiméthylsiloxane ($T_g \approx -125^\circ\text{C}$) avec des parties externes « rigides ».

La préparation d'une telle architecture macromoléculaire peut s'envisager de différentes façons, notamment au moyen d'une réaction de couplage entre d'une part un homopolymère de PDMS α,ω -difonctionnel et un homopolymère ω -fonctionnel précurseur des blocs rigides.

Une telle stratégie se heurte toutefois au fait que la vitesse d'une réaction chimique augmente avec la concentration molaire des réactifs (quel que soit l'ordre de réaction positif par rapport à ce réactif). Ainsi, plus la concentration molaire d'un réactif est faible, plus la vitesse de réaction devient faible. Or, à concentration pondérale identique, ce qui est le cas quand on travaille en masse, la concentration molaire d'un réactif macromoléculaire ω -fonctionnel ou α,ω -difonctionnel décroît évidemment en fonction de sa masse molaire : plus cette masse molaire est grande, plus la concentration molaire du polymère réactif est faible. Cette diminution de vitesse de réaction ne peut qu'être accentuée par les problèmes d'incompatibilité entre les polymères fonctionnels puisque cette incompatibilité s'accroît également avec la masse molaire des polymères.

Il faut aussi noter que la mise en œuvre d'homopolymères fonctionnels de haute masse molaire pose le problème de leur préparation, du contrôle de leur fonctionnalité et du contrôle de la stoechiométrie de la réaction elle-même.

Pour toutes ces raisons, la synthèse de copolymères triblocs par couplage direct d'homopolymères de haute masse molaire est généralement une stratégie défavorable.

Dans le cas particulier des copolymères triblocs à bloc central de PDMS, une autre stratégie de synthèse est envisageable qui consiste à reproduire le schéma réactionnel utilisé pour préparer des homopolymères de PDMS α,ω -difonctionnels eux-mêmes. Suivant ce schéma qui sera détaillé dans la suite de ce chapitre, on réalise la polymérisation

d'un monomère cyclique du PDMS en présence d'un « bloqueur de chaîne » (ou « limiteur de chaîne »), par exemple un disiloxane ou un tetrasiloxane linéaire α,ω -difonctionnel.

Ainsi que nous le discuterons dans les paragraphes suivants, la rupture de la liaison siloxane du bloqueur de chaîne se produit plus ou moins simultanément avec la polymérisation du monomère cyclique, ce qui aboutit à la fonctionnalisation des extrémités des chaînes de PDMS formées par les fragments issus du limiteurs de chaîne (et donc des fonctions qu'il porte, voir le schéma réactionnel de la Figure 1 pages suivantes). L'intérêt de cette méthode est double puisqu'elle aboutit non seulement à la fonctionnalisation mais aussi au contrôle de la masse molaire du PDMS formé (qui, quand l'équilibre est atteint, dépend du rapport molaire monomère sur limiteur de chaîne).

En transposant cette méthode de préparation de PDMS α,ω -difonctionnels à celle des copolymères triblocs, nous avons envisagé d'utiliser comme bloqueur de chaîne un « copolymère triblocs » très particulier dans lequel le bloc central est constituée d'un disiloxane et les blocs latéraux sont constitués par un homopolymère « rigide ». La synthèse du copolymère final n'est ainsi plus le résultat de la réaction de deux homopolymères de haute masse molaire entre eux mais de la polymérisation d'un monomère en présence d'un disiloxane fonctionnel servant lui-même de limiteur de chaîne.

Pour que cette démarche présente un intérêt, il faut que la synthèse du petit copolymère triblocs qui va servir de limiteur de chaîne soit plus facile que celle du copolymère cible. Une telle différence est envisagée pour toutes les raisons que nous avons exposées précédemment : forte concentration molaire, meilleur contrôle de la fonctionnalité et de la stœchiométrie.

Il est même envisageable d'utiliser une stratégie différente pour la préparation de ce disiloxane, comme par exemple l'utilisation de disiloxane amorceurs de polymérisation radicalaire contrôlée.

Un autre intérêt de cette démarche vient du fait que le contrôle de la longueur de la séquence centrale dépendra a priori du rapport monomère sur disiloxane. Un même « petit copolymère » utilisé comme limiteur de chaîne peut ainsi conduire à la préparation de toute une famille de triblocs en fonction du rapport stoechiométrique monomère sur limiteur de chaîne.

La méthode de synthèse que nous souhaitons exploiter se déroulerait donc en deux temps. Tout d'abord elle consisterait à réaliser par le biais de l'extrusion réactive des copolymères triblocs en utilisant de courtes séquences centrales de PDMS. La seconde étape consisterait

à allonger la partie centrale de PDMS pour obtenir des macromolécules suffisamment importantes pour qu'elles présentent un comportement de type élastomérique.

Cependant (ce point sera discuté plus en détail dans le paragraphe 3.1) la bibliographie montre que cette stratégie n'est pas favorable si la taille du bloc PDMS est trop petite, par exemple un disiloxane. En effet, dans ce cas, les liaisons siloxanes semblent être masquées par les blocs latéraux par encombrement stérique. Il est donc nécessaire que les blocs siloxanes centraux de nos copolymères soient suffisamment grands pour pouvoir agir en tant que limiteurs de chaîne.

Ainsi, il apparaît que la stratégie que nous souhaitons développer nécessite la préparation de limiteurs de chaîne dont les blocs centraux de PDMS ne peuvent pas être très grands, à cause de l'incompatibilité qui empêcherait leur préparation, tout en étant suffisamment grands, pour obtenir une bonne réactivité en tant que limiteurs de chaîne. Toutefois, pour valider cette stratégie, il faut dans un premier temps se soucier de l'utilisation en tant que limiteurs de chaîne d'oligomères de PDMS α,ω -difonctionnels de taille « intermédiaire », une telle étude réalisée dans les conditions de l'extrusion réactive et avec le système catalytique envisagé n'existant pas dans la littérature.

Nous avons donc décidé de valider cette approche à l'aide d'une molécule modèle. En effet, il est indispensable que les copolymères obtenus soient très majoritairement des copolymères triblocs pour que la structure finale offre les propriétés d'un matériau élastomère. En utilisant une molécule modèle nous allons observer la faisabilité de cette approche à l'aide de la base phosphazène sélectionnée, la P_4^tBu , dans des conditions approchant une exploitation ultérieure en extrudeuse.

Suite à un bref retour bibliographique sur l'utilisation de limiteurs de chaînes lors de la polymérisation par ouverture anionique de cyclosiloxanes nous présenterons la stratégie expérimentale envisagée. Ainsi seront définies la molécule modèle et les conditions de travail. Finalement les résultats expérimentaux seront confrontés et discutés en fonction de l'objectif final de ce travail.

2. Utilisation d'oligomères de polyorganosiloxanes comme limiteurs de chaînes

Tôt dans l'étude des polysiloxanes l'utilisation de limiteurs de chaîne lors de la polymérisation par ouverture de cycle a été étudiée [1-3]. Cette réaction peut être résumée selon l'équation globale présentée en Figure 1. La masse molaire moyenne en nombre finale des macromolécules peut ainsi être contrôlée par le ratio monomère cyclique/limiteur de chaîne.

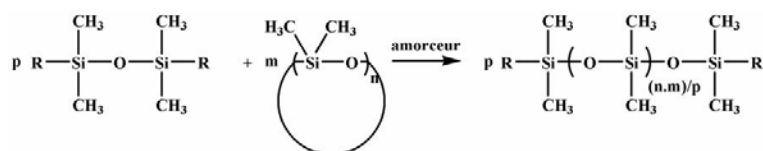


Figure 1: Equation globale de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle en présence d'un limiteur de chaîne

L'un des premiers travaux d'intérêt réalisés concerne la polymérisation d'octaméthylcyclotétrasiloxane en présence équimolaire d'hexaméthylidisiloxane (MM) sous l'effet de catalyseurs acide et basique [3]. Par une étude de l'évolution de la viscosité et de la masse molaire moyenne en nombre, les auteurs concluent que la réaction, en présence d'un catalyseur basique, se déroule en trois temps. Tout d'abord, la polymérisation du monomère cyclique se fait rapidement. Ensuite, la diminution de disponibilité du monomère consommé entraîne une réaction des extrémités réactives des chaînes formées avec les liaisons siloxane de l'hexaméthylidisiloxane. Finalement, la viscosité diminue avec une faible variation de la masse molaire moyenne qui correspondrait à des réactions de réorganisation entre les chaînes formées (Figure 2).

Quelle que soit la famille de catalyseur utilisée l'état d'équilibre est identique mais le chemin réactionnel diffère. En effet, une précédente étude sur la méthanolyse de siloxane [4] démontre que l'hexaméthylidisiloxane est plus réactif que l'octaméthylcyclotétrasiloxane face à un catalyseur acide. Ceci entraîne l'absence de maximum de viscosité au cours de la réaction. Le chemin réactionnel en présence d'un catalyseur basique est différent. La présence d'un atome d'oxygène électronégatif lié à l'atome de silicium entraîne un léger excédant de charge positive sur ce dernier qui est logiquement supérieur dans le cas du cyclosiloxane que dans le cas de l'hexaméthylidisiloxane. Ainsi, le catalyseur basique va attaquer plus facilement les atomes de silicium [5] du monomère cyclique, ce qui explique le mode de réaction décrit ci-dessus.

Evidemment ces constats expérimentaux ne sont pas sans conséquence sur notre stratégie de synthèse des triblocs. Il apparaît que la plus favorable serait une polymérisation par un système catalytique acide afin d'assurer l'incorporation des séquences « rigides » dans la structure finale. Cependant les facteurs cinétiques sont également importants qui conduisent à l'utilisation d'un système catalytique permettant une polymérisation extrêmement rapide, d'une durée compatible avec une extrusion.

Dans le cadre de l'incorporation d'un limiteur de chaîne pour le contrôle des masses, les auteurs concluent donc à un ordre de réactivité décroissant selon $D3 > D4 > MD_2M > MDM > MM$ dans le cas d'une catalyse basique alors que le comportement face à une attaque acide l'ordre de réactivité est le suivant : $D3 > MM > MDM > MD_2M > D4$.

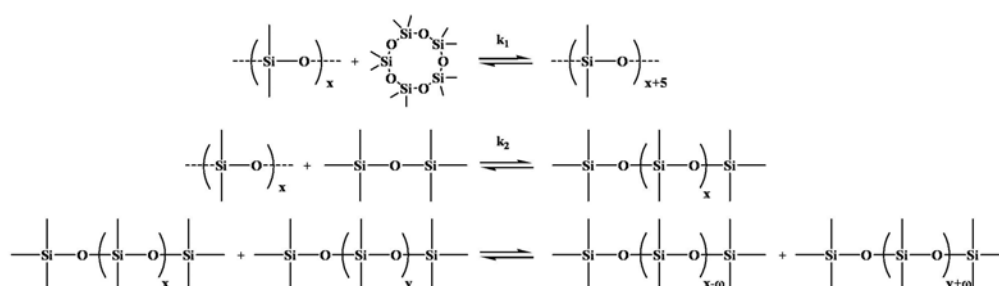


Figure 2: Schéma réactionnel de l'AROP de cyclosiloxane en présence d'un limiteur de chaîne avec $k_1 > k_2$ selon [3]

L'intérêt de tels travaux réside dans la synthèse de polysiloxanes téléchéliques portant des fonctions utilisables dans le cadre de synthèses ultérieures. Ceci a été rapidement utilisé notamment pour obtenir des polysiloxanes α,ω -difonctionnalisés amine nécessaires dans la synthèse de copolymères séquences de type poly(imide-organosiloxane) [6] ou polyuréthanes contenant des segments oligomères siloxanes [7].

Divers catalyseurs peuvent être utilisés et notamment des résines échangeuses d'ions cationiques ou anioniques en fonction des groupes chimiques présents sur le limiteur de chaîne [8] (par exemple, la cationique Vionit CS-34C ou l'anionique Amberlyte IRA-904 pour respectivement le dicarboxypropyldisiloxane ou le diaminopropyldisiloxane).

D'autre part des catalyseurs à base de groupes thermolabiles tels qu'ammonium ou phosphonium sont adoptés. En effet, ils seront dégradés par une élévation de température et un stripping pourra être effectué afin d'éliminer les espèces cycliques présentes en fin de réaction (15% en moyenne) [6] sans dégrader les polymères formés.

3. Stratégie expérimentale

L'intérêt de ce chapitre réside dans la validation de l'approche globale de notre étude. Nous connaissons, par les considérations explicitées dans le chapitre 2, le catalyseur de type base phosphazène qui est le plus efficace dans la polymérisation par ouverture de cycle anionique du décaméthylcyclopentasiloxane. Cette polymérisation est effectuée à l'aide de l'eau présente dans le monomère brut à la différence des manipulations présentées dans le cadre du rappel bibliographique de ce chapitre qui sont réalisées en milieu anhydre. La portée de la présente étude réside dans la volonté d'établir les bases concernant la possibilité d'obtenir des copolymères triblocs à base de polydiméthylsiloxane en utilisant des « pré-copolymères » de courte séquence centrale, plus aisés à synthétiser comme explicité lors de l'étude bibliographique. Ces « pré-copolymères » sont destinés à être utilisés comme limiteurs de chaînes dans la polymérisation de cyclosiloxanes afin d'obtenir des copolymères triblocs à forte teneur en polydiméthylsiloxane lors d'une étape d'extrusion réactive.

Afin de conserver l'homogénéité avec la première partie expérimentale ce travail est destiné à étudier la polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique du décaméthylcyclopentasiloxane en présence d'un limiteur de chaîne et de l'eau contenue dans le monomère brut. Puisque l'objectif principal de cette étude est d'évaluer la possibilité de réaliser l'accroissement de la partie centrale de « pré-copolymères » lors d'une étape d'extrusion réactive nous allons travailler en masse, à haute température avec le système d'amorçage validé précédemment. Celui-ci est donc constitué par l'eau physisorbée dans le monomère qui est déprotonée par la base phosphazène qui présente la cinétique la plus rapide (et donc a priori compatible avec l'extrusion).

3.1. Choix de la molécule modèle

Suite à l'étude bibliographique et notamment les références [3, 8] nous estimons que des « pré-polymères » contenant une « courte » séquence de polysiloxane seraient de bons candidats pour le schéma réactionnel que nous nous proposons de suivre.

La question est de savoir quelle serait la taille minimum du bloc de PDMS que doit présenter un tel prépolymère pour agir efficacement en tant que limiteur de chaîne. De ce point de vue, la littérature offre un exemple négatif, à savoir un essai de polymérisation d'hexaméthylcyclotrisiloxane en présence d'un limiteur de chaîne constitué de deux blocs de polystyrène reliés par un disiloxane (Figure 3). Dans cette étude, la polymérisation du D3 est amorcée par une catalyse cationique à l'aide d'acide trifluorométhanesulfonique (ou acide triflique) en présence du limiteur de chaîne précédemment cité dans une solution de benzène à 70°C durant trois jours [9]. Les résultats analysés par chromatographie d'exclusion stérique montrent que le « macro-limiteur » de chaîne ne participe pas à la réaction désirée. Les auteurs font l'hypothèse que les chaînes de PDMS sont difficilement accessibles car elles sont masquées par les blocs polystyrène.

Nous avons donc exclu la possibilité de mettre en œuvre des structures basées sur un simple bloc disiloxane et faisons donc le choix de réaliser un « macro-limiteur » de chaîne contenant « suffisamment » d'unités siloxane pour être actif en tant que limiteur de chaîne.

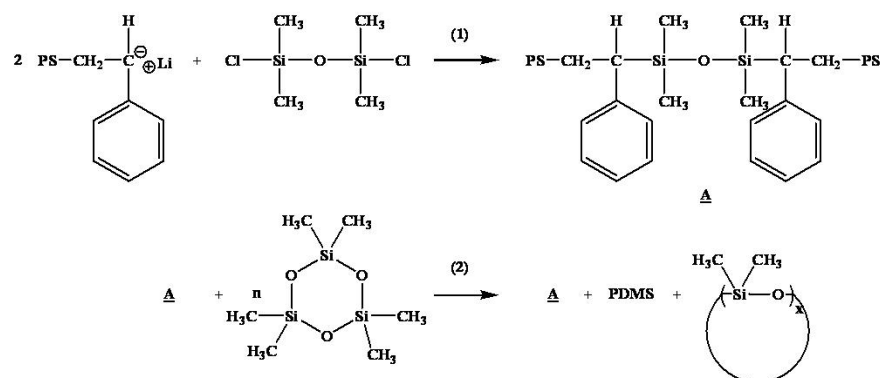


Figure 3: Synthèse par voie de polymérisation anionique du limiteur de chaîne (1), et utilisation de ce dernier lors de la polymérisation de D3 en présence d'acide triflique (2) [9]

De plus, l'étude bibliographique montre que le couplage de macromolécules afin d'obtenir des copolymères lors d'une étape d'extrusion réactive est favorisé lorsque les homopolymères sont porteurs de fonctions chimiques judicieusement choisies. Ainsi la réaction la plus efficace et pratiquement exploitable lors d'une réaction de couplage en masse de macromolécules met en jeu les fonctions antagonistes que sont les groupes amine et anhydride [10]. Afin de nous mettre dans des conditions comparables, nous désirons donc utiliser une macromolécule modèle qui contient des fonctions imide issues d'une réaction entre un anhydride et une amine.

Enfin, nous souhaitons que les extrémités de chaînes présentent un encombrement stérique important, sensiblement plus élevé que celui des fonctions déjà mises en œuvre lors d'utilisation de limiteurs de chaînes conventionnellement utilisés pour fonctionnaliser des chaînes de polydiméthylsiloxane comme les groupes méthyle, amine, vinyle, *etc...* Il serait également intéressant que ces groupes fonctionnels portés par les oligomères de polydiméthylsiloxane téléchéliques soient susceptibles de créer des associations intermoléculaires afin de mimer le comportement possible lorsque ces extrémités seront des chaînes polymères. Avec de telles contraintes, une bonne approche consiste à fonctionnaliser les extrémités des chaînes de polydiméthylsiloxane avec des groupements hydrocarbures aromatiques polycycliques de type pyrène [11-14].

Un objectif de notre étude est de connaître la fonctionnalité des chaînes de polydiméthylsiloxane obtenues après polymérisation de D5 en présence du limiteur de chaîne dont nous présentons actuellement le cahier des charges. Nous devons donc nous poser dès à présent le problème de savoir quelles sont les techniques d'analyse physico-chimique que nous pouvons espérer mettre en œuvre dans le but d'accéder à ces caractéristiques. Ainsi, nous pouvons d'ores et déjà prévoir que nous aurons recours aux méthodes de caractérisation conventionnelles comme les méthodes associées à la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou à la RMN du proton d'une part, et aux méthodes plus particulièrement destinées à identifier finement les extrémités de chaîne comme la spectrométrie de masse dite MALDI-TOF (pour Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time Of Flight).

En ce qui concerne la CES, le PDMS n'est pas détectable lors d'une analyse effectuée dans le tétrahydrofurane avec un réfractomètre ou un spectromètre UV comme détecteur. En effet, l'incrément d'indice de réfraction du PDMS dans le THF est proche de zéro et le PDMS est notoirement transparent aux UV. L'utilisation d'extrémités de chaînes absorbantes dans le domaine UV devrait donc permettre a priori de marquer ces chaînes en vue de leur identification par spectrométrie UV en CES.

Ce cahier des charges nous a conduit à préparer un « macro-limiteur » de chaînes composé d'un court enchaînement de liaisons siloxane avec pour extrémités des groupes aromatiques volumineux liés par l'intermédiaire de fonctions imide.

Ce dernier est obtenu par couplage entre un oligomère de polydiméthylsiloxane aminé et l'anhydride d'acide 1,8-naphtalènedicarboxylique pour obtenir le composé de la Figure 4.

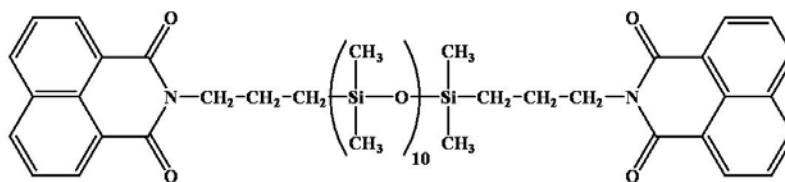


Figure 4: Molécule modèle

3.2. Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire

3.2.1. Analyse de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN 1H)

Dans le cadre de la synthèse de la molécule modèle, le contrôle du greffage du groupe aromatique polycyclique est réalisé à l'aide d'analyses RMN du proton. Ces analyses sont effectuées sur un spectromètre ALS 300 Bruker au centre commun de RMN de l'Institut de Chimie de Lyon dans des conditions classiques d'analyse.

Le polymère a été solubilisé dans du chloroforme deutéré et les analyses effectuées à température ambiante. Les échantillons étant des composés silicés le tétraméthylsilane n'est pas utilisé comme référence interne.

3.2.2. Analyse de Résonance Magnétique Nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si)

La RMN du silicium est une analyse performante afin de constater l'évolution de la chaîne de polydiméthylsiloxane suite à la réalisation de la réaction envisagée. Ces analyses ont été réalisées avec l'aide de Madame Fernande Boisson du Service de RMN de la Fédération des Polyméristes Lyonnais. Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres est un Bruker DRX 400 à une fréquence d'observation de 80 MHz avec une sonde BBO de 10 mm et un angle de pulse fixé à 70°.

Les échantillons, produits bruts des manipulations d'extension de chaîne, ont été solubilisés dans une solution de chloroforme deutéré contenant $1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de *tris*-acétylacétonate de chrome (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$). Les déplacements chimiques sont reportés en fonction de la référence interne qu'est le tétraméthylsilane.

La présence du $\text{Cr}(\text{acac})_3$ permet de diminuer les temps de relaxation spin-réseau T_1 du silicium et de réduire ainsi le délai entre deux impulsions. Les spectres ont été enregistrés avec une séquence *investigate* qui supprime l'effet NOE dû au découplage proton. Les analyses ont été répétées avec des délais D_1 de 5 et 10 s. Les résultats obtenus étant superposables nous pouvons conclure que le délai entre deux impulsions est correct pour réaliser une analyse quantitative.

3.3. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique est une analyse liquide qui permet de séparer les macromolécules d'un échantillon en fonction de leur volume hydrodynamique. Les échantillons sont préparés à la concentration de 5 mg.mL^{-1} .

Nous avons réalisé ces analyses avec le tétrahydrofurane pour solvant. Dans ce cas, l'indice de réfraction dn/dc est trop faible ($dn/dc_{\text{PDMS}} < 0,1$) pour que les chaînes de polydiméthylsiloxane soient détectées par le réfractomètre ou l'analyseur UV (ne comportant pas de chromophores). Les extrémités de chaînes incorporées ont donc un rôle de marqueur et nous permettent de détecter uniquement les macromolécules fonctionnalisées.

3.4. MALDI-TOF

A l'origine développée pour l'analyse de macromolécules d'origine biologiques [15] il faut attendre 1992 pour que cette méthode d'analyse soit appliquée aux polymères synthétiques [16]. Ce laps de temps s'explique principalement par deux raisons : - la méthode de préparation d'échantillon n'était pas adaptée à la majorité des polymères synthétiques ; - les polymères synthétiques sont polydispersés. Cette dernière caractéristique implique un mauvais ratio signal/bruit car l'intensité du signal qui correspond à une molécule unique dans le cas d'une biomolécule est divisé par le nombre des différents degrés de polymérisation dans le cas des polymères synthétiques.

Cette méthode se décompose en trois points essentiels [17] que sont le processus d'ionisation à l'aide d'une matrice, la préparation de l'échantillon et l'analyse par spectrométrie de masse à « temps de vol ».

Le procédé d'ionisation par *Matrix-Assisted Laser Desorption* est le point clé de la méthode. Elle permet d'accéder à l'analyse de macromolécules sans les endommager. L'analyte est réparti de façon homogène dans une matrice qui va être irradiée par un laser. La capacité de la matrice à absorber l'énergie du faisceau permet de disperser l'analyte dans la phase gazeuse sans la soumettre à des contraintes thermiques susceptibles de l'endommager.

La préparation des échantillons est une étape cruciale pour obtenir des spectres de bonne qualité. D'une manière générale, la spectrométrie de masse permet essentiellement l'analyse de molécules de masses molaires plutôt faibles. De plus, il est utile de limiter la polydispersité des échantillons. De ce fait, afin de limiter la polydispersité des échantillons analysés nous avons réalisé des chromatographies d'exclusion stérique semi-préparatives en prélevant sur plusieurs injections successives des échantillons en sortie d'analyseur aux même temps d'élution, puis en évaporant le tétrahydrofurane utilisé comme solvant. Pour l'analyse MALDI-TOF les conditions optimales de préparation de nos échantillons sont les suivantes :

- ajout de 100 μL de tétrahydrofurane ;
- préparation d'une solution à 10 g.L^{-1} d'acide α -2,5 dihydroxybenzoïque qui est la matrice ;
- mélange de 45 μL de la solution de matrice avec 5 μL de solution d'échantillon ;
- ajout de 5 μL d'une solution d'iodure de sodium à 10 g.L^{-1} dans l'acétone ;
- dépôt de 1 μL de chaque mélange et séchage à l'air des spots.

La détection est réalisée par un spectromètre de masse dit « à temps de vol ». Les ions sont produits par irradiation de la surface de l'échantillon à l'aide d'un laser. Ces ions sont accélérés par un champ électrique ce qui confère aux ions des vitesses différentes en fonction de leur ratio masse/charge. Les entités à analyser possèdent donc des vitesses différentes et le temps de vol correspond à la différence entre le pulse du laser de départ et la collision des ions avec le détecteur. L'équation 1 montre la relation entre le temps de vol (t) et le ratio masse/charge de l'ion (m/z) selon la tension d'accélération (U) et la distance parcourue par l'ion (s). Connaissant la tension d'accélération et la longueur de la chambre de détection, la mesure du temps de vol rend possible l'accès au ratio m/z .

$$\frac{m}{z} = \frac{2.U.t^2}{s^2} \quad (1)$$

Ces analyses ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS à Solaize, avec l'aide de Madame Catherine Ladavière.

3.5. Chromatographie gazeuse à détection spectrométrie de masse

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe Agilent 6890N avec pour détecteur un spectromètre de masse Agilent 5973 qui possède un Electron Multiplier Voltage, de 1200 V. L'attribution des pics est réalisée grâce aux temps de rétention et à l'analyse des fragments de masse.

3.6. Partie Expérimentale

3.6.1. Préparation de la molécule modèle

La molécule modèle est obtenue par couplage entre un polydiméthylsiloxane difonctionnalisé avec des groupes amine et l'anhydride 1,8-naphtalènedicarboxylique. Cette réaction est effectuée avec un ratio molaire anhydride/amine de 1,1 afin d'avoir un excès de fonctions acide pour fonctionnaliser le maximum de chaînes polymères.

La réaction est conduite sous agitation magnétique dans du toluène porté à reflux durant quatre heures avec un ballon équipé d'un Dean Stark.

Afin d'éliminer le surplus d'anhydride introduit la mixture est passée en chromatographie flash sur une courte colonne de noir de carbone. Après évaporation du solvant le produit est repris dans du cyclohexane et soumis une seconde fois au même type de traitement de purification. Le contrôle de présence du résidu est réalisé par chromatographie d'exclusion stérique et RMN ^1H .

3.6.2. Utilisation de la molécule modèle comme limiteur de chaîne

La molécule modèle précédemment obtenue est utilisée comme limiteur de chaîne dans la polymérisation en masse de D5. Cette réaction est réalisée dans un réacteur équipé d'un agitateur mécanique comme schématisé en Figure 5.

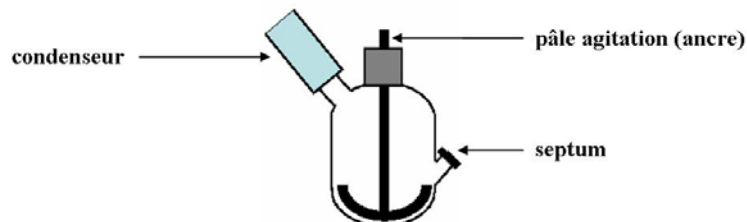


Figure 5: Réacteur utilisé pour les manipulation d'extension de chaîne fonctionnalisées

Le polydiméthylsiloxane fonctionnalisé et le D5 sont introduits dans le réacteur et la manipulation est réalisée sous léger courant d'azote. Le mélange obtenu est homogène à la température de travail (120°C). Une fois la température constante, le catalyseur (si nécessaire dilué dans de l'heptane) est introduit à l'aide d'une seringue par le septum.

Cette étude trouve son intérêt en rappelant que le monomère utilisé est brut. Ceci se traduit par une quantité d'eau présente à la hauteur de 300 ppm molaire vérifiée par la méthode d'analyse Karl Fisher (*cf* chapitre 2).

4. Résultats et discussion

4.1. Synthèse de la molécule modèle

Comme présenté dans la partie expérimentale, le « macro-limiteur » de chaîne modèle est obtenu par condensation des fonctions anhydride et amine selon la réaction de la Figure 6.

La RMN ^1H de l' α,ω -diaminopropylpolydiméthylsiloxane de départ est présentée en Figure 7. Les déplacements chimiques sont attribués avec le triplet à 2,63 ppm qui correspond aux protons situés en α du groupe amine. Le multiplet situé à 1,44 ppm correspond à la superposition des protons de la fonction amine et des protons alkyles situés en β de la fonction amine et d'un atome de silicium alors que celui à 0,5 ppm est caractéristique de protons d'une chaîne alkyle en α d'une liaison siloxane. La zone centrée

sur un déplacement de 0,04 ppm représente les protons qui sont liés aux atomes de silicium qui constituent les liaisons siloxane. De ces informations nous pouvons déduire le degré de polymérisation de ce produit et en se référant aux notations utilisées en Figure 6 nous obtenons $n = 10$.

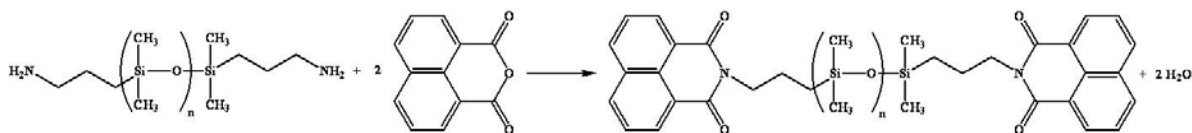


Figure 6: Condensation amine/anhydride pour l'élaboration de la molécule modèle

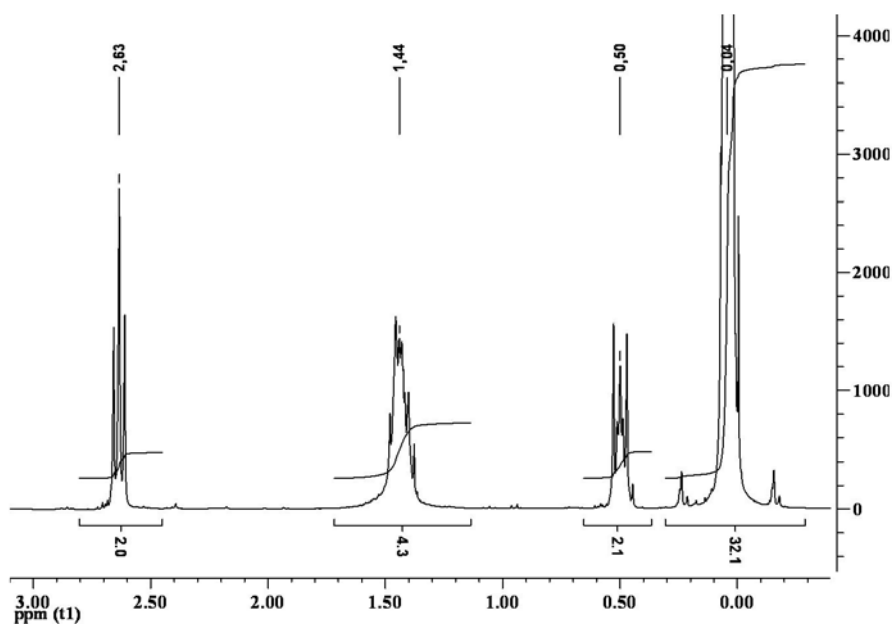


Figure 7: RMN 1H de l' α,ω -diaminopolydiméthylsiloxane de départ

A l'issue de la réaction de condensation des analyses sont effectuées afin de constater l'efficacité de la réaction de couplage.

Pour ce faire, la Figure 8 présente la RMN 1H du produit de la réaction. Cette analyse nous permet de remarquer la concordance entre les intégrales qui représentent les différents protons aromatiques en présence desquels nous sommes (8,55 ; 8,15 et 7,71 ppm) avec les protons situés en α de la fonction imide formée à 4,14 ppm. Nous pouvons aussi constater la disparition totale des protons situés en α du groupe amine primaire (2,63 ppm) de la Figure 7. De ces observations nous pouvons conclure que selon la RMN du proton la réaction a non seulement été totale, mais aussi qu'il n'y a pas de résidus d'anhydride d'acide libre.

Cependant, il faut constater que le degré de polymérisation de la molécule modèle obtenue est différent de celui du composé de départ avec $n = 11,5$ au lieu de 10. Ceci peut s'expliquer avec les différentes étapes de purification réalisées par « chromatographies flashes » sur noir de carbone afin d'isoler le produit souhaité. Lors de ces manipulations, il est possible que les macromolécules les plus courtes se soient adsorbées par l'intermédiaire de l'affinité des groupes naphthalènes greffés avec le composé constituant les colonnes séparatrices. Ceci aurait pour effet une diminution de la dispersité des masses par élimination des faibles masses et donc une augmentation du degré de polymérisation moyen calculé par RMN ^1H .

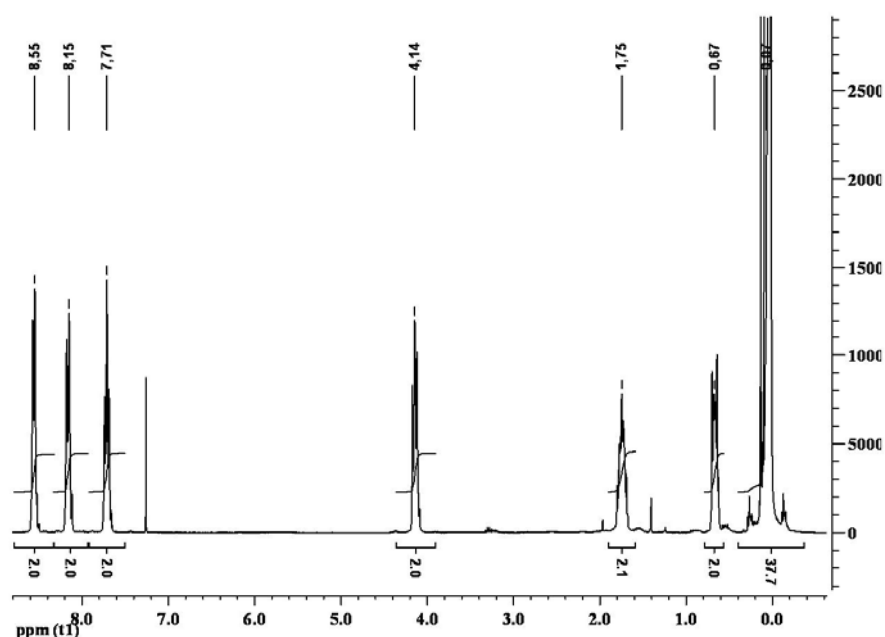


Figure 8: RMN ^1H du produit de la réaction de condensation après les divers lavages

Afin de s'assurer de l'élimination totale de l'excès d'anhydride une chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane est réalisée avec un détecteur UV dont la longueur d'onde est fixée à 235 nm – cette longueur d'onde a été choisie après avoir réalisé une analyse spectroscopique UV des molécules utilisées (Figure 9). Le chromatogramme résultant est présenté en Figure 10 avec la trace obtenue pour l'anhydride d'acide 1,8-naphtalènedicarboxylique seul en gris et le chromatogramme de la molécule modèle en noir. Nous pouvons observer qu'il n'y a pas présence d'anhydride d'acide sur le chromatogramme de la molécule modèle. Cette analyse vient confirmer la RMN ^1H présentée plus tôt.

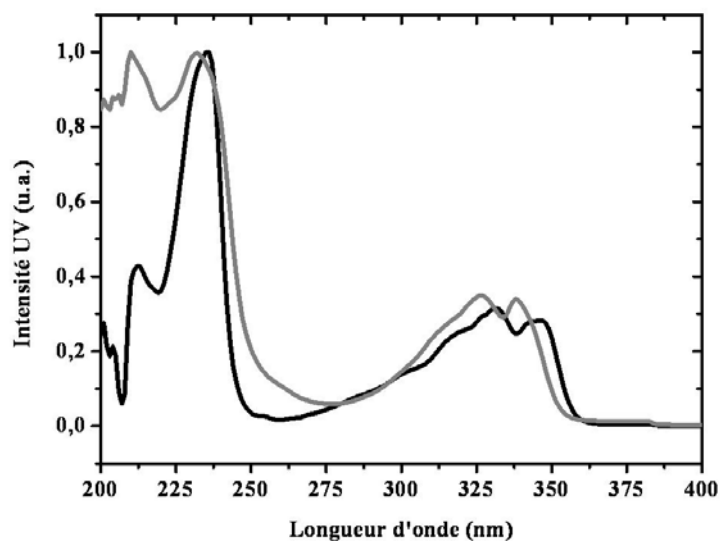


Figure 9: Spectre UV de l'anhydride d'acide 1,8-naphtalènedicarboxylique (gris) et de la molécule modèle obtenue (noir)

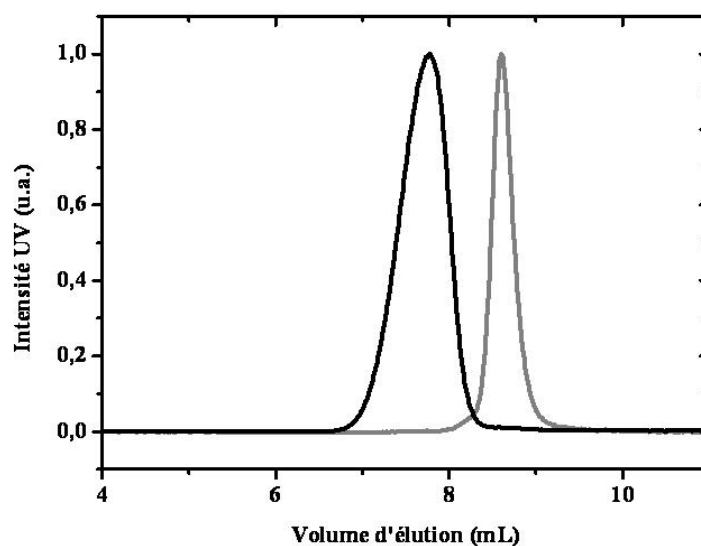


Figure 10: Chromatographie d'exclusion stérique de l'anhydride d'acide 1,8-naphtalènedicarboxylique (gris) et de la molécule modèle obtenue (noir)

Finalement, cette étude a pour but de se focaliser sur les extrémités de chaînes. Pour ce faire nous avons choisi l'approche offerte par l'analyse MALDI-TOF dont le spectre correspondant à la molécule modèle est présenté en Figure 11.

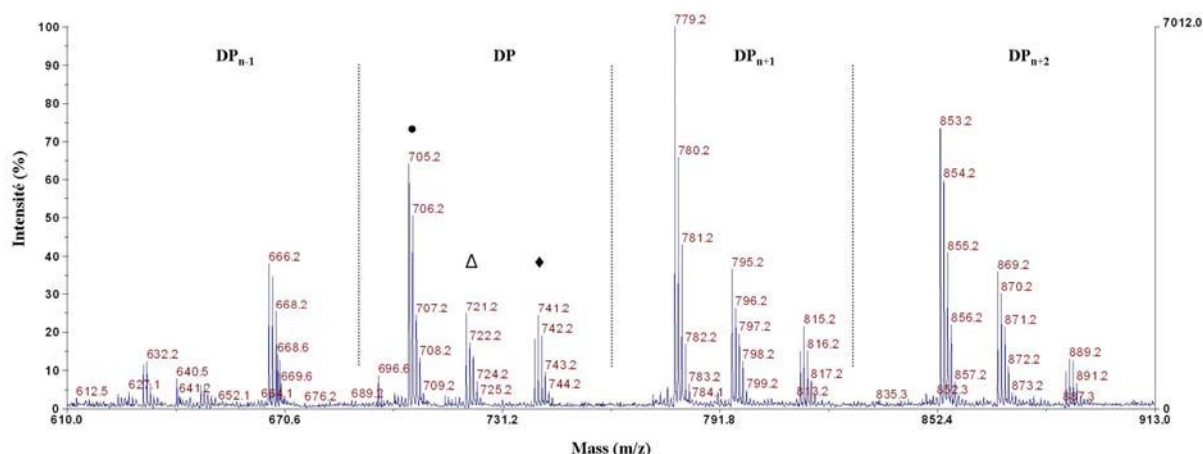


Figure 11: Spectre MALDI-TOF représentatif de la molécule modèle synthétisée

Sur ce spectre nous pouvons constater qu'il existe trois populations dont les écarts entre pics sont de 74 uma, ce qui correspond bien au motif de répétition du polydiméthylsiloxane étudié. Ces trois populations correspondent au polymère attendu avec trois extrémités de chaînes différentes.

La première population symbolisée par un • sur la Figure 11 correspond au polydiméthylsiloxane α,ω -difonctionnalisé par l'espèce aromatique ionisée Na^+ .

La seconde population (Δ) est la même espèce que représentée par la population • mais cationisée K^+ .

Aucune extrémité possible ne permet de conclure quant à la nature du la troisième population (\diamond). Cette dernière ne correspond ni à une molécule diamine, ni partiellement fonctionnalisée naphthalène. Cependant ce massif se reproduit avec un écart entre pic de 74 uma qui correspond à l'unité de répétition siloxane. Il est possible que ce dernier corresponde à une impureté siloxane non fonctionnalisée amine du produit brut utilisé pour la réaction.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
•	$\text{Nap} \sim [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n \sim \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \sim \text{Nap}, \text{Na}^+$	2	705,2	705,22
Δ	$\text{Nap} \sim [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n \sim \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \sim \text{Nap}, \text{K}^+$	2	721,2	721,19
\diamond	-	-	-	-

Nous allons utiliser le polymère marqué synthétisé comme limiteur de chaîne dans la polymérisation anionique du D5 afin de constater le rôle qu'il joue dans la fonctionnalisation finale des macromolécules obtenues.

4.2. Polymérisation anionique du D5 en présence du « macro-limiteur » de chaîne modèle

Dans un premier temps, ces manipulations sont réalisées avec des concentrations en catalyseur équivalentes à celles utilisées pour l'homopolymérisation de D5 en masse du chapitre 2, à savoir 75 ppm molaire par rapport à la quantité de D5 engagée. Le limiteur de chaîne est séché par distillation azéotropique à l'aide de toluène et nous pouvons considérer que l'eau est uniquement apportée par le monomère de même que pour l'étude cinétique précédente.

Un suivi par chromatographie d'exclusion stérique dans du tétrahydrofurane avec une détection UV en fonction du temps de réaction est présenté en Figure 12. La détection UV comptabilise les extrémités aromatiques et est proportionnelle à la quantité de chromophores présents dans l'échantillon analysé. Nous avons donc choisi de réaliser une normalisation par rapport à la surface sous courbe puisque quel que soit l'échantillon la quantité de chromophore est la même dans la réaction de départ.

Cette manipulation montre que la réaction de polymérisation du D5 ne semble pas moins rapide que lors de l'étude cinétique du chapitre précédant puisque dès les dix premières minutes de réaction nous sommes en présence de macromolécules dont la taille est proche de la taille finale. Nous constatons qu'à l'issue de ces premières minutes de réaction une partie des chaînes polydiméthylsiloxane est fonctionnalisée à l'aide de l'incorporation de la molécule modèle et sont donc détectables sous UV.

Ces observations sont dans la lignée de l'étude présentée dans la partie bibliographique [3]. La manipulation présentée ici confirme que dans le cadre d'une polymérisation par ouverture de cycle anionique la base attaque préférentiellement dans un premier temps le monomère cyclique, ce qui conduit à de hautes masses molaires dès les premiers temps de la réaction.

L'allure de la distribution avec deux pics distincts dans le cas de l'échantillon prélevé à dix minutes confirme aussi le fait que le limiteur de chaîne synthétisé n'est pris

en compte dans la réaction qu'une fois que la polymérisation du monomère cyclique est avancée. Cette observation peut s'expliquer comme dans le cas de l'étude citée. Le catalyseur attaque préférentiellement les atomes de silicium dont les électrons sont délocalisés vers les atomes d'oxygènes, et donc ceux du monomère lorsque l'hexaméthylidisiloxane est employé comme limiteur de chaîne. A la différence de cette étude notre réaction met en œuvre un limiteur de chaîne qui est composé de plusieurs liaisons siloxane qui sont potentiellement équivalentes à celles d'un cycle de la taille du D5. Sur ce principe, il devrait être impliqué aussi rapidement que le monomère dans la polymérisation, ce qui à la vue de la distribution de masse présentée dans le chromatogramme n'est pas le cas. Ceci peut s'expliquer dans notre situation par le ratio molaire entre la quantité de monomère par rapport à celle de limiteur introduit. Dans notre cas, nous sommes loin de la stoechiométrie avec un ratio molaire D5/limiteur de 103 ce qui fait approximativement 55 fois plus de liaisons siloxane de monomère susceptibles d'être polymérisées en comparaison au nombre de liaisons siloxane disponibles dans le limiteur de chaîne.

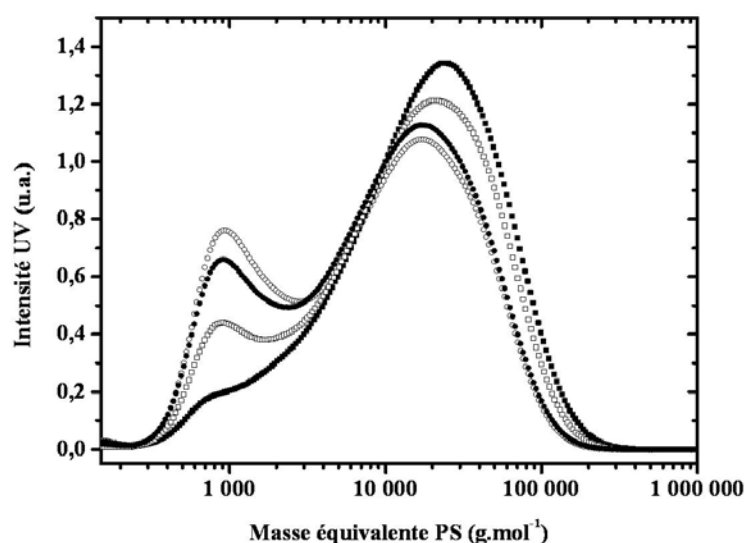


Figure 12: Chromatogramme du suivi par CES de la polymérisation en présence du limiteur de chaîne modèle pour 10 min (○), 20 min (●), 2 h (□), 15h30 (■)

Il faut souligner que la réaction d'incorporation des extrémités des molécules marquées est longue dans les conditions expérimentales exposées (75 ppm de catalyseur). En effet, il faut attendre une quinzaine d'heures avant que l'équilibre de la réaction soit atteint avec consommation de la plupart des macromolécules modèles.

Afin d'obtenir des temps de réactions compatibles aux objectifs visés d'extrusion nous avons réalisé des tests avec une quantité plus élevée de catalyseur. Pour ce faire une quantité arbitraire de 200 ppm molaire de base P_4^tBu par rapport au D5 a été introduite dans des mélanges contenant différentes proportions de limiteur de chaîne. Dans de telles conditions expérimentales la réaction atteint son équilibre pour une durée maximum de 5 minutes.

Les chromatogrammes d'exclusion stérique d'échantillons issu de réactions réalisées avec des ratio molaires D5/« macro-limiteur » de 166 et 103 sont présentés en Figure 13. Selon ces valeurs, en admettant que le limiteur soit totalement utilisé et serve donc de contrôle dans la masse molaire finale nous avons des masses molaires moyennes en nombre théorique de 61 500 et 38 100 $g.mol^{-1}$. Les chromatogrammes présentés sont réalisés avec un étalonnage polystyrène. Nous ne pouvons donc pas comparer directement les valeurs des masses molaires obtenues. Cependant, les pics présentés dans la Figure 13 révèlent des maxima pour 49 600 et 28 800 $g.mol^{-1}$ équivalents polystyrène soit une différence approximative de 21 000 $g.mol^{-1}$ alors que les valeurs théoriques présentent une différence approximative de 23 000 $g.mol^{-1}$. Etant donné le type d'analyse mis en jeu, ces valeurs sont suffisamment proches pour permettre de conclure que les masses visées ont été globalement atteintes. Ainsi, les limiteurs de chaînes seraient totalement intégrés dans les molécules de masses plus élevées ce qui abonde dans le sens d'une fonctionnalisation totale des macromolécules.

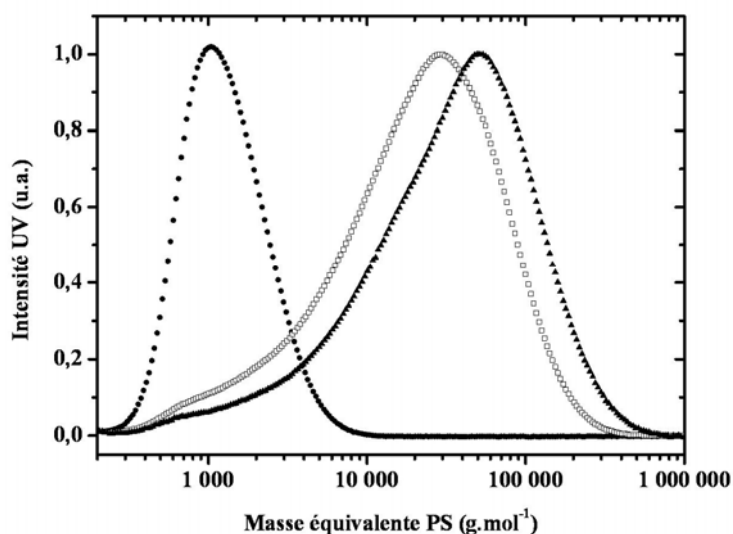


Figure 13: CES du limiteur de chaîne synthétisé (●) ainsi que de réaction mettant en oeuvre un rapport molaire D5/limiteur de 166 (▲) et 103 (○) avec 200 ppm de P_4^tBu

Afin de confirmer cette dernière hypothèse nous avons mis en œuvre deux types d'analyses nous permettant d'accéder à la fonctionnalité des extrémités de chaînes.

L'analyse MALDI-TOF est une méthode puissante pour ce faire, cependant afin de rester précis dans l'analyse des extrémités nous sommes limités vis-à-vis de la taille des molécules à engager. Pour ce faire nous avons donc choisi de réaliser des séries de chromatographies d'exclusion stériques (semi-) préparatives. Réalisée en se basant sur les chromatogrammes de la Figure 13 cette méthode nous permet de sélectionner des fractions en sortie de détecteur, ainsi, nous collectons les molécules de faibles masses, mais supérieures à la molécule de départ et nous diminuons la dispersité des échantillons ce qui permet une analyse correcte.

Le spectre MALDI-TOF des masses molaires faibles est présenté en Figure 14. Sur ce spectre nous pouvons constater que deux populations sont essentiellement présentes. Ces populations correspondent à la même population que lors de l'analyse de la molécule modèle avec un degré de polymérisation plus élevé. Notons que la famille (●) et (Δ) sont les même molécules mais respectivement ionisées Na^+ et K^+ .

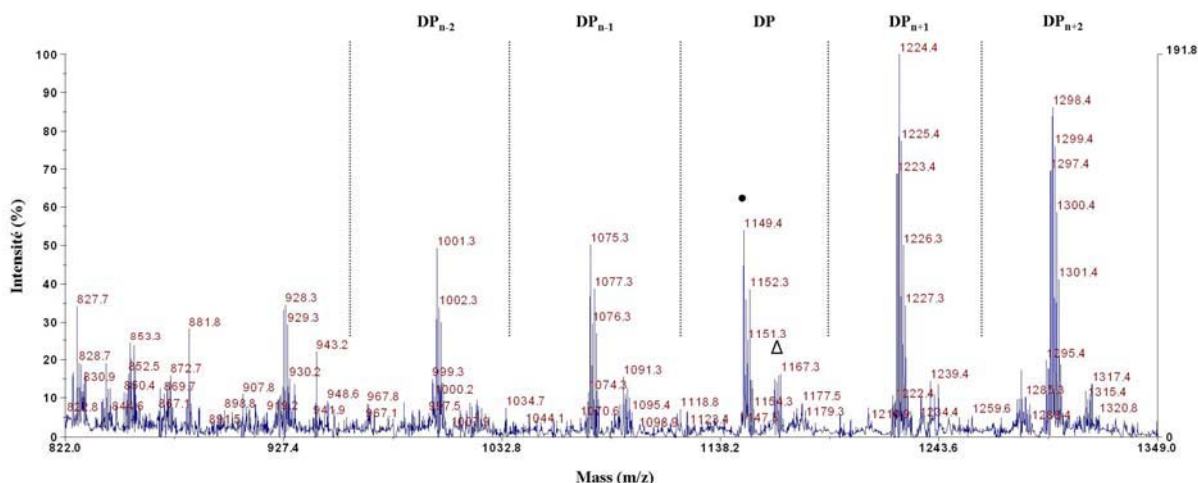


Figure 14: Spectre MALDI-TOF des faibles masses molaires de l'échantillon obtenu par CES préparatives de la réaction dont le ratio molaire D5/limiteur est de 166

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
●	$\text{Nap} \sim [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n \text{-Si}(\text{CH}_3)_2 \sim \text{Nap}, \text{Na}^+$	7	1075,3	1075,32

■	$\text{Nap}\sim[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\sim\text{Nap}, \text{K}^+$	7	1091,3	1091,29
---	--	---	--------	---------

Le spectre MALDI-TOF correspondant aux masses molaires plus élevée du même échantillon est illustré par la Figure 15. Sur ce spectre nous pouvons constater la coexistence de deux populations distinctes. La première d'entre elle (●) correspond à la forme ionisée Na^+ de macromolécules α,ω -difonctionnalisées naphtalène. La seconde population (Δ) présente un écart de -16 uma de la première ne correspond à aucune forme possible qui puisse être attribuée à une espèce qui serait formée pendant la réaction. Notons cependant qu'il s'agit bien de polydiméthylsiloxane puisque l'écart entre deux oligomères est bien de 74 uma. Il est possible qu'il faille relier cette espèce avec les conditions expérimentales mises en œuvre et notamment avec les prélèvements effectués en sortie de colonne de chromatographie d'exclusion stérique. Des composés siliconés injectés auparavant pourraient être relargués lors de l'analyse et parasiter le prélèvement et apparaître dans cette analyse.

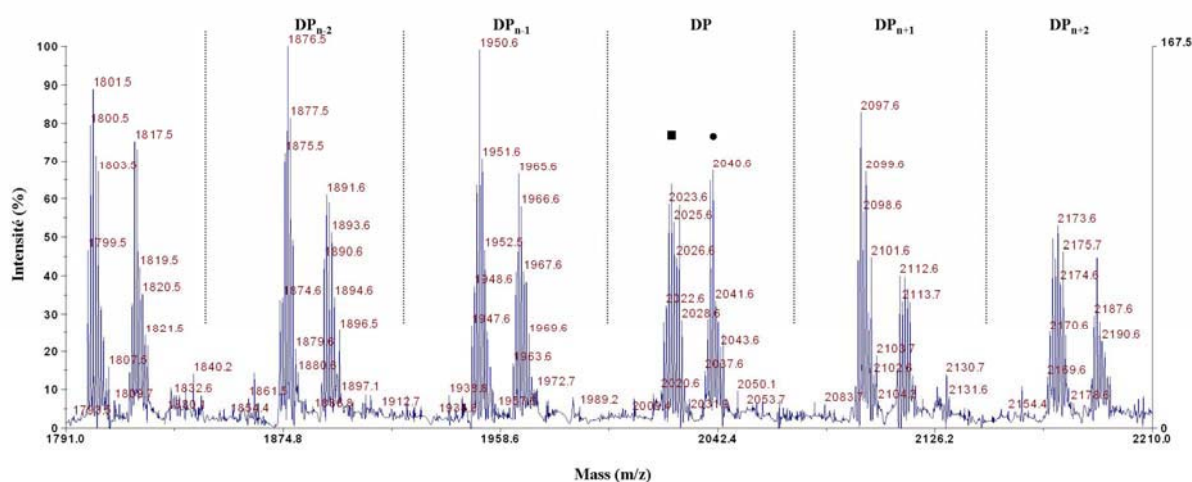


Figure 15: Spectre MALDI-TOF des hautes masses molaires de l'échantillon obtenu par CES préparatives de la réaction dont le ratio molaire D5/limiteur est de 166

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
●	-	-	-	-
■	$\text{Nap}\sim[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\sim\text{Nap}, \text{Na}^+$	20	2037,6	2037,56

Cette approche par l'outil MALDI-TOF permet de conclure quant à la bonne fonctionnalisation des macromolécules obtenues suite à des réactions de polymérisation

par ouverture de cycle anionique en présence du « macro-limiteur » de chaîne élaboré. Cependant, malgré la précision de ce type d'analyse les fractions utilisées pour l'étude sont réduites et nous n'avons pas la garantie de la fonctionnalité obtenue sur l'ensemble de l'échantillon de fin de réaction. Pour obtenir une information sur l'échantillon global, nous avons fait appel à la RMN du silicium.

Un spectre de RMN ^{29}Si caractéristique est exposé en Figure 16. Sur ce spectre référencé à l'aide de tétraméthylsilane (0 ppm) nous pouvons noter la présence de cycles de type D4 (-19 ppm). Ceci démontre que la polymérisation suit le schéma général équilibré d'une polymérisation par ouverture de cycle de cyclosiloxanes. Le pic situé au déplacement chimique de -21,5 ppm correspond à la liaison siloxane présente soit dans les macromolécules linéaires, soit dans les cycles composés de plus de quatre atomes de silicium. Les atomes de silicium en alpha d'une extrémité alkyle sont situés à un déplacement chimique de 7,4 ppm. Ceci caractérise les molécules fonctionnalisées et nous pouvons calculer selon l'intégration effectuée la présence approximative de 4% molaire d'octaméthylcyclotétrasiloxane par rapport à la molécule fonctionnalisée.

L'intérêt de ce spectre réside dans l'observation de la partie entre -11 et -12 ppm. En effet, ce déplacement est caractéristique de l'enchaînement $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$. Ce type de fonction est celle que nous avons recherchée sans succès lors des analyses MALDI-TOF. En présence d'eau dans le milieu réactionnel c'est une des terminaisons possibles des macromolécules. Ce type de terminaison réduirait le nombre de molécules difonctionnelles. Du point de vue du modèle nous serions donc en présence de molécules mono- voir non-fonctionnalisées naphthalène. Or, si l'on considère le cas des polymères la présence de ces molécules n'est pas souhaitée dans le cadre de matériau élastomères thermoplastiques. Force est de constater qu'aucun pic ne semble sortir nettement de la ligne de base dans ce secteur.

Ainsi, nous pouvons conclure quant à l'absence de liaison $\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ sur l'ensemble de l'échantillon en fin de réaction.

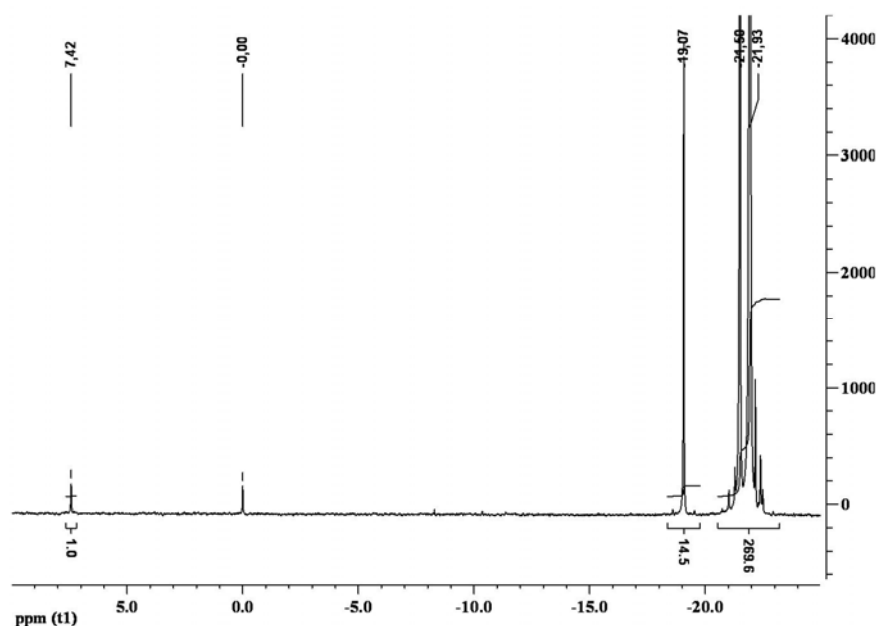


Figure 16: Spectre RMN du silicium d'un échantillon obtenu suite à l'AROP de D5 en présence de la molécule modèle

5. Conclusion

Les expériences réalisées dans le cadre de ce chapitre permettent de tirer plusieurs conclusions.

Premièrement, la réaction de polymérisation par ouverture de cycle de cyclosiloxanes en présence d'un limiteur de chaîne catalysée par une base phosphazène en présence de 300 ppm d'eau suit un schéma classique. Dans un premier temps se produit la polymérisation d'une grande partie du monomère cyclique sans que les extrémités réactives n'intègrent les molécules de contrôle. Ceci est vrai même si le limiteur de chaîne possède plusieurs liaisons siloxanes thermodynamiquement comparables à celles du monomère cyclique.

Finalement, les réactions de « reshuffling » inévitables dans le cas de la polymérisation siloxane ont lieu.

Le second point concerne les extrémités de chaînes résultant de cette réaction. Les diverses analyses mises en jeu démontrent bien que malgré la présence d'eau dans notre système réactionnel l'ensemble des chaînes est difonctionnel. Il est nécessaire de souligner que ceci a lieu dans un milieu réactionnel homogène à la température de travail (120°C)

Ces conclusions ont été tirées avec des groupes fonctionnels volumineux et lors de réaction en masse. Ceci laisse à penser que les expériences envisagées comme fil conducteur de ce travail sont réalisables. A savoir que la réaction de polymérisation de cyclosiloxanes en présence d'un « pré-copolymère » en la qualité de « macro-limiteur » de chaîne lors d'une étape d'extrusion réactive pourrait permettre d'obtenir des copolymères triblocs de haute masse molaire et à teneur élevée en polydiméthylsiloxane pour faire office de matériaux TPE.

Références bibliographiques

1. Scott, D. W. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68 (11), 2294-2298.
2. Buese, M. A. *Macromolecules* **1987**, 20 (3), 694-696.
3. Kantor, S. W.; Grubb, W. T.; Osthoff, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (20), 5190-5197.
4. Grubb, W. T. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (13), 3408-3414.
5. Hurd, D. T.; Osthoff, R. C.; Corrin, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (1), 249-252.
6. McGrath, J. E.; Dunson, D.; Mechem, S.; Hedrick, J. L., Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers. In *Progress in Polyimide Chemistry I*, 1999; p. 61-105.
7. Leir, C. M.; Hoffman, J. J. *US* 5,461,134, **1995**.
8. Cazacu, M.; Marcu, M.; Vlad, A.; Caraiman, D.; Racles, C. *European Polymer Journal* **1999**, 35 (9), 1629-1635.
9. Mougin, N.; Rempp, P.; Gnanou, Y. *Die Makromolecular Chemie* **1993**, 193 (9), 2553-2567.
10. Orr, C. A.; Cernohous, J. J.; Guegan, P.; Hirao, A.; Jeon, H. K.; Macosko, C. W. *Polymer* **2001**, 42 (19), 8171-8178.
11. Kim, S. D.; Torkelson, J. M. *Macromolecules* **2002**, 35 (15), 5943-5952.
12. Jones, B. A.; Torkelson, J. M. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (18), 3470-3475.
13. Jones, B. A.; Torkelson, J. M. *Polymer Bulletin* **2004**, 51 (5), 411-418.
14. Gardinier, W. E.; Baker, G. A.; Baker, S. N.; Bright, F. V. *Macromolecules* **2005**, 38 (20), 8574-8582.
15. Covey, T. R.; Huang, E. C.; Henion, J. D. *Analytical Chemistry* **1991**, 63 (13), 1193-1200.
16. Danis, P. O.; Karr, D. E.; Westmoreland, D. G.; Piton, M. C.; Christie, D. I.; Clay, P. A.; Kable, S. H.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1993**, 26 (24), 6684-6685.
17. Räder, H.; Schrepp, W. *Acta Polymerica* **1998**, 49 (6), 272-293.

« L'imagination est plus importante que le savoir »
Einstein

CHAPITRE IV :

VERS LES COPOLYMERES TRIBLOCS A FORTE TENEUR EN POLYDIMETHYLSILOXANE POUR BLOC CENTRAL

1. Introduction

2. Rappels bibliographiques

3. Stratégie expérimentale

3.1 « Pré-copolymères » triblocs poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11)

3.1.1 Par réaction de couplage

3.1.2 Par polycondensation d'un aminoacide

3.2 « Pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) et extension de leur partie centrale

3.2.1 Elaboration du copolymère par ATRP

3.2.1.1 Synthèse du macroamorceur

3.2.1.2 Polymérisation du styrène par ATRP

3.2.2 Utilisation comme limiteur de chaîne

4. Résultats et discussion

4.1 Synthèse des copolymères triblocs poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11)

4.1.1 Greffage entre chaînes polymères préformées

4.1.2 Polycondensation à partir du chaînon central du polymère

4.2 Obtention des « pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) par *Atom Transfer Radical Polymerization*

4.3 Utilisation des « pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) comme limiteur de chaîne

5. Conclusion

1. Introduction

Les deux chapitres précédents ont permis d'étudier la polymérisation de cyclosiloxanes en masse, seuls ou en présence d'un limiteur de chaîne de fort encombrement stérique, à l'aide d'un puissant catalyseur basique.

Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps, réalisé le suivi cinétique de la polymérisation du D5 amorcée par déprotonation des molécules d'eau présentes dans le monomère brut à l'aide de bases phosphazènes. Ceci nous a permis, entre autre, de définir la molécule de cette famille de catalyseur la plus active pour ce type de réaction, dans des conditions proches de celles fixées lors d'une étape d'extrusion réactive. Ce composé est la P_4^tBu .

Ensuite, nous avons validé la stratégie d'allongement de chaîne de la partie centrale d'une molécule modèle dans des conditions expérimentales similaires. Ainsi, il a été montré que, malgré une réaction en milieu non anhydride et avec le type d'amorçage utilisé – catalyseur et eau à proportion de 300 ppm – les extrémités de chaînes des macromolécules en fin de réaction portent les fonctions choisies. Ceci laisse entrevoir la possibilité d'obtenir des macromolécules triblocs avec le polydiméthylsiloxane pour partie centrale par le biais de cette approche.

Dans ce chapitre nous allons étudier la possibilité d'obtenir divers copolymères triblocs dont la partie centrale est un squelette de polysiloxane de faible masse. Ces derniers sont préparés afin d'être utilisés comme limiteurs de chaîne pour une étape d'extrusion réactive de polymérisation de cyclosiloxane qui aboutirait à des élastomères thermoplastiques à forte teneur en polydiméthylsiloxane.

Selon les propriétés des polyamides, des copolymères de type élastomères thermoplastiques ayant pour partie rigides externes ce type de chaînes polymères seraient d'excellents candidats dans de nombreuses applications de part leur tenue en température et leur résistance chimique. Dans cette optique nous étudierons la possibilité d'obtenir facilement ce type de « pré-copolymères » triblocs en masse par polycondensation et greffage.

Cependant, on peut s'attendre à ce que les copolymères tribloc poly(amide-b-siloxane-b-amide) soient difficiles à réaliser, cette synthèse demandant notamment des températures élevées. Pour cette raison, nous avons également essayé de valider cette

démarche en utilisant des blocs exigeant des conditions moins drastiques. Notre choix s'est porté sur le polystyrène.

2. Rappels bibliographiques

Dans cette partie nous allons réaliser un bref retour sur les méthodes de préparation de copolymères comportant une chaîne de polydiméthylsiloxane décrites dans la littérature.

Ces différentes méthodes peuvent être regroupées suivant plusieurs stratégies.

Dans un premier temps, ce sont essentiellement des copolymères séquencés ou multiblocs qui ont été préparés via des réactions mettant en jeu un polysiloxane α,ω -difonctionnels avec un extenseur de chaîne également difonctionnel. Ainsi ont été obtenus des copolymères de polysiloxane contenant entre autres des fonctions uréthane [1], amide [2, 3], urée [4, 5], imide [6, 7] ou amide-imide [8]. Cependant, les architectures obtenues sont de type multi-blocs et ne font pas l'objet de notre étude

Nous allons donc nous intéresser de plus près aux synthèses de copolymères triblocs parues dans la littérature. Ces copolymères sont constitués pour partie centrale du polydiméthylsiloxane et d'un polymère rigide pour blocs externes. Une fois de plus, diverses stratégies de synthèse sont envisageables.

L'ion silanoate est une espèce trop peu basique pour permettre l'amorçage de la polymérisation d'un monomère vinylique. La stratégie consistant à utiliser un macro-anion silanoate comme précurseur d'un dibloc ou d'un tribloc n'est donc pas envisageable sauf dans des conditions très particulières.. Pour illustrer ce propos, il faut par exemple noter que le méthacrylate de méthyle est polymérisable selon cette voie uniquement en présence d'hexaméthylphosphoramide.

Dans la stratégie inverse, il est possible de coupler deux chaînes de type diblocs « vivant » en couplant ainsi deux anions silanoates supporté par la partie qui fera office de section centrale du copolymère final. L'article suivant [9] montre l'obtention d'un copolymère tribloc P(MMA-b-DMS-b-MMA) par polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle suivie de la polymérisation de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (monomère dont la polymérisation anionique par ouverture de cycle est bien maîtrisée)

avant d'utiliser le dichlorodiméthylsilane comme agent de couplage des chaînes macromolécules diblocs « vivantes ».

Suivant un même schéma réactionnel du poly(styrène-*b*-diméthylsiloxane-*b*-styrène) est produit avant d'être hydrogéné par du dihydrogène en présence de catalyseur supporté à base de Pt/Re pour aboutir à du poly(cyclohexyléthylène-diméthylsiloxane-cyclohexyléthylène) [10].

La seconde approche consiste à fonctionnaliser des extrémités de polydiméthylsiloxane afin d'amorcer un autre type de polymérisation telle que la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Ainsi, un copolymère de type poly(MMA-*b*-DMS-*b*-MMA) peut être obtenu avec dans un premier temps la polymérisation anionique de cyclosiloxane. Le polymère obtenu est fonctionnalisé par de l'allyl-2-bromoisobutyrate qui pourra amorcer la polymérisation radicalaire par transfert d'atome du méthacrylate de méthyle [11, 12]. Cette voie de synthèse a aussi été utilisée afin de produire des élastomères thermoplastiques avec d'autres monomères de la famille des méthacrylates [13, 14].

Selon un schéma similaire, la polymérisation radicalaire contrôlée de styrène à partir de macroamorceurs a été effectuée. Différentes voies réactionnelles ont été utilisées afin d'obtenir le macroamorceur nécessaire. Nous pouvons par exemple citer l'hydrobromation d'un α,ω -divinylsilylpolydiméthylsiloxane [15] ou l'hydrosilylation de chlorure de vinylbenzène sur un PDMS fonctionnalisé dihydride [14, 16].

Soulignons aussi un exemple de polymérisation radicalaire classique de styrène. Pour ce faire, la réaction entre un dihydroxypolydiméthylsiloxane et un diisocynate aliphatique est réalisée. Dans une seconde étape, le produit de cette réaction est engagé dans un couplage avec un hydroperoxyde aliphatique qu'est le *t*-butylhydroperoxyde. Le peroxy-carbamate ainsi obtenu est un bon candidat dans la polymérisation radicalaire du styrène [17, 18].

La polymérisation cationique de styrène a aussi été réalisée par amorçage à l'aide de chaînes de polydiméthylsiloxane fonctionnalisées par des fonctions chlorotriméthylstyryl en présence de tétrachlorure d'étain [19].

De même, des polymérisations par ouverture de cycle sont accessibles à partir d'un macroamorceur polydiméthylsiloxane difonctionnel. Par exemple, des fins de chaînes de type hydroxyl peuvent amorcer la polymérisation d'esters cycliques comme la ϵ -caprolactone [20] en présence d'octanoate d'étain [21] ou le L-lactide [22]. Selon le même

schéma, des extrémités de chaînes de type chlorure de benzyle permet la polymérisation par ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline [20] et des fonctions de type anhydride autorisent la polymérisation d' ϵ -caprolactone [23] en présence d'hydruure de sodium sans pour autant présenter de coupure des chaînes silicones. Soulignons encore la possibilité d'obtenir des copolymères avec pour parties externes de la poly(ϵ -caprolactone) à partir de bis-(3-aminopropyl)polydiméthylsiloxane [24].

Des études font aussi part de la polymérisation cationique de caprolactame depuis des chaînes polydiéthylsiloxane fonctionnalisées par des groupes caprolactames afin d'obtenir des copolymères de type poly(amide-diméthylsiloxane-amide). Cependant, lorsque le *t*-butoxyde de sodium est utilisé [25] afin de produire le sel de caprolactame des réactions secondaires sont observées. Afin de limiter ceci un hydruure de sodium tel que le $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$ peut être utilisé comme catalyseur [26].

La polymérisation anionique de lauryllactame à l'aide de deux macroamorceurs a permis d'accéder à des copolymères de poly(amide 12-diméthylsiloxane-amide 12). Le α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame-polydiméthylsiloxane utilisé comme macroamorceur est obtenu selon une synthèse en deux étapes. La première consiste en une réaction entre un dihydroxypolydiméthylsiloxane avec le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate en présence de diacétate de dibutylétain avant l'ajout d' ϵ -caprolactame. Le second amorceur est un α,ω -diacyllactam-polydiméthylsiloxane.

Une troisième approche consiste en la condensation de macromolécules de polydiméthylsiloxane difonctionnelles avec un polymère organique monofonctionnel. Dans ce cadre, de nombreuses études ont été réalisées à l'aide de réactions d'hydrosilylation. Ainsi, un polystyrène monofonctionnelisé à l'aide d'un groupe chimique de type vinylsilyle sera couplé en présence de catalyseur avec un α,ω -bis-hydro-perméthylhexasiloxane pour obtenir un poly(styrène-*b*-diméthylsiloxane-*b*-styrène) [27]. Cependant, le produit de cette réaction contient des copolymères diblocs. Des copolymères de type P(S-*b*-DMS-*b*-S) sont préparés par réaction de couplage entre un polydiméthylsiloxane-diisocyanate obtenu par réaction d'un diisocyanate aliphatique sur un dihydroxypolydiméthylsiloxane et un polystyrène fonctionnelisé par des groupes carboxyliques [18].

En suivant le même schéma réactionnel, un monomère particulier qu'est le γ -benzyl-L-glutamate permet d'obtenir par polycondensation en présence de α,ω -bis(3-aminopropyl)polydiméthylsiloxane le copolymère tribloc correspondant [28].

Il faut souligner à l'issu de ce bref rappel bibliographique que la plupart du temps les copolymères possédant pour partie centrale un squelette de polydiméthylsiloxane obtenus par réaction en masse sont issus de deux voies. La première consiste en l'utilisation de macroamorceurs et la seconde en l'utilisation de réactions de couplages. Dans les deux cas, les longueurs de chaîne de polydiméthylsiloxane sont limitées et fixées dès le début de réaction. Notamment dans le second cas, puisque les silicones sont des polymères dont la structure et les paramètres de solubilités qui les caractérisent ne permettent pas un mélange intime aisé avec les polymères organiques.

L'intérêt de notre étude réside dans la possibilité de régler la longueur de chaîne polysiloxane dans les proportions désirées afin d'aboutir à un matériau en parfaite adéquation avec les propriétés nécessaires pour les applications visées.

3. Stratégie expérimentale

Dans un premier temps, nous souhaitons réaliser des copolymères valorisables en temps qu'élastomères thermoplastiques. Pour ce faire, nous nous sommes orientés vers l'élaboration de copolymères à blocs dont les parties externes seraient des polyamides qui confèreraient au matériau une excellente tenue à la température de part leur comportement mécanique de semi-cristallins dont le point de fusion est élevé [29].

Cependant, les polyamides sont des macromolécules dont l'analyse des masses molaires est délicate et ce d'autant plus lorsqu'ils sont en présence de polydiméthylsiloxane. Bien que des mesures puissent être effectuées à partir de la quantification des extrémités de chaînes, ces dernières sont peu précises dans le cas de longues macromolécules et il est préférable dans notre situation d'user de l'analyse des distributions de masses par chromatographie. Force est de constater que peu de solvants permettent le suivi par chromatographie d'exclusion stérique de l'évolution des masses des copolymères. De plus, ceux autorisant ce type de manipulations à chaud ou à froid sont rarement utilisés en routine dans les laboratoires [30]. Pour ce faire la méthode la plus connue réside dans la dérivatisation des fonctions amides du squelette à l'aide de l'anhydride trifluoroacétique afin d'utiliser du tétrahydrofurane ou du dichlorométhane comme phase mobile de l'analyse [31, 32]. Cependant, bien que nous essayons au

maximum d'éviter la présence d'eau lors de cette réaction, l'anhydride trifluoroacétique est susceptible de se transformer en acide trifluoroacétique qui est capable de scinder les liaisons siloxane et donc de perturber les résultats dans le cas de notre étude sur les copolymères.

Ainsi, nous avons choisi de vérifier dans un premier temps la possibilité d'obtenir facilement par une étape similaire à l'extrusion réactive des « pré-copolymères » triblocs à base de polyamide et polydiméthylsiloxane. Cependant, pour les essais concernant l'accroissement de la partie centrale polydiméthylsiloxane de copolymères triblocs nous nous sommes orientés vers l'utilisation de copolymères avec pour parties externes un squelette de polystyrène qui peut être aisément soumis à divers analyses et notamment à la chromatographie d'exclusion stérique dans des solvants communs à notre disposition que sont le tétrahydrofurane ou le chloroforme. Bien entendu, nous pouvons nous attendre à ce que le passage du polystyrène au polyamide ne se fasse pas sans difficulté si l'on considère que l'on a d'une part un polymère amorphe présentant une température de transition vitreuse de l'ordre de 100°C et d'autre part un polymère semi-cristallin dont le point de fusion dépasse 180°C.

3.1. « Pré-copolymères » triblocs poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11)

Les copolymères de type poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11) présentent plusieurs intérêts. Tout d'abord le monomère permettant d'obtenir le polyamide-11 est un aminoacide dont la polycondensation est aisée puisque les molécules se condensent par réactions de fonctions antagonistes supportées par la même molécule. Ensuite, il est opportun de considérer l'aspect politique du sujet. Le type de matériau visé sera un élastomère recyclable qui entre donc une politique de développement durable. Il est intéressant de noter qu'il est réalisé avec du polydiméthylsiloxane qui, outre les propriétés physiques qu'il apporte, possède une innocuité reconnue pour l'homme et l'environnement. Cet intérêt peut être largement accru par l'utilisation de polyamide-11 dont le monomère est issu d'agroressources telle que l'huile de ricin.

Deux approches ont été envisagées afin de valider la formation de copolymères tribloc lors d'un processus thermique proche de l'extrusion selon le schéma présenté lors du rappel bibliographique. Deux voies ont été examinées : Tout d'abord une réaction de couplage entre un polyamide monofonctionnel préformé et un polydiméthylsiloxane

difonctionnel, puis la croissance de chaînons polyamides directement à partir de l'oligomère de polysiloxane choisi.

3.1.1.1. Par réaction de couplage

Cette voie de synthèse requiert deux étapes. Dans un premier temps le polyamide monofonctionnel doit être obtenu avant de réaliser la réaction de couplage avec un polysiloxane dont les fonctions chimiques permettent un greffage rapide et total.

Suite à l'étude bibliographique nous avons observé que la réaction de couplage qui présente la meilleure efficacité est la condensation anhydride/amine pour obtenir une liaison imide. Dans le cas envisagé ici qui est le couplage de chaînes polyamides et polydiméthylsiloxane il serait nécessaire d'avoir à notre disposition un court polydiméthylsiloxane α,ω -dianhydride puisque les polyamides peuvent facilement être porteur de fonctions amines. Cependant, ce type de polydiméthylsiloxane n'était pas commercial au début de ces travaux et nous nous sommes tournés vers une réaction de condensation amine/acide, fonctions respectivement portées par le polysiloxane et le polyamide.

L'obtention du polyamide-11 monofonctionnel acide carboxylique nous avons réalisé une polycondensation d'acide amino-undecanoïque en présence d'acide palmitique. La présence de ce composé monofonctionnel permet d'aboutir, par l'excès de fonctions acide qu'il apporte, à des chaînes polymères monofonctionnelles acide carboxylique. Le ratio aminoacide/acide palmitique permet d'obtenir des polymères de masse molaire ciblée. La réaction est conduite dans un réacteur en verre à 210°C avec une pâle de verre demi-lune pour agitation, sous courant d'azote puis sous vide léger (trompe à eau) afin d'éliminer l'eau produite lors de la réaction de condensation et de déplacer au maximum la réaction de condensation et d'obtenir les macromolécules souhaitées.

Les courts polyamides synthétisés sont analysés par RMN ^1H soit dans un mélange hexafluoroisopropanol/chloroforme-d soit dans du chloroforme-d après une réaction de dérivatisation par l'anhydride trifluoroacétique dans du dichlorométhane anhydride.

La réaction de couplage entre le polydiméthylsiloxane α,ω -difonctionnel et les chaînes polyamides-11 ainsi obtenues est réalisée avec le même type d'appareillage sous courant d'azote.

Ici, le greffage est essentiellement constaté par RMN ^1H dans un mélange hexfluoroisopropanol/chloroforme-d.

3.1.1.2. Par polycondensation d'un aminoacide

L'obtention de copolymères triblocs avec pour branches externes des enchaînements de monomères portant des fonctions antagonistes réactives peut se faire par voie de polycondensation lorsque le polymère faisant office de partie centrale est porteur d'une fonction antagoniste. Ainsi, nous avons vérifié la possibilité d'obtenir des poly(amide 11-diméthylsiloxane-amide 11) en utilisant simplement un polydiméthylsiloxane α,ω -amino-fonctionnel. Sur ce squelette de base sera condensé de l'acide aminoundécanoïque afin de former les chaînons de type polyamide-11.

Ces réactions sont conduites en masse dans un réacteur en verre avec pâle d'agitation. L'acide aminé est une poudre qui a une température de fusion proche de 190°C alors que le polymère siliconé est sous forme d'huile. Afin de pousser la réaction vers la formation de liaisons amide la réaction est conduite dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'élaboration de greffons polyamide-11 monofonctionnels dans le paragraphe précédent.

Les branches polyamides visées étant suffisamment courtes, une température de 210°C suffit afin de conduire la réaction. En effet, à cette température, avec des masses courtes visées et la présence de la partie polydiméthylsiloxane centrale nous n'avons pas observé de phénomène de séparation de phase macroscopique.

Les copolymères obtenus sont analysés par RMN ^1H soit dans du chloroforme-d après dérivatisation par l'anhydride trifluoroacétique soit dans un mélange chloroforme-d/hexfluoroisopropanol (3/1).

3.2. « Pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) et extension de leur partie centrale

Comme indiqué préalablement, des copolymères de type poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) peuvent être préparés selon de nombreuses approches. Ici, nous avons choisi une méthode simple qui assure l'obtention de copolymères triblocs.

Celle-ci consiste en l'utilisation de l'*Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) à partir d'un macroamorceur à base de polydiméthylsiloxane. Cette voie a déjà été décrite dans la littérature [14, 16, 33-35]. Ici, la synthèse du macroamorceur est comparable à celle utilisée dans la publication suivante [16]. La différence réside dans le système de polymérisation qui est réalisée sans solvant (toujours dans l'optique générale de nos travaux qui ont pour objectif de travailler sans solvant).

3.2.1. Elaboration du copolymère par ATRP

3.2.1.1. Synthèse du macroamorceur

Une méthode des plus communes permettant de fonctionnaliser une oligomère de polysiloxane avec des rendements très élevés est l'hydrosilylation [36].

Selon cette observation, le macroamorceur est obtenu par réaction d'hydrosilylation entre un α,ω -dihydrogénosilane polydiméthylsiloxane et le *p*-chlorométhylstyrène en excès. Les résultats obtenus avec cette méthode font l'objet du paragraphe 4.2.

3.2.1.2. Polymérisation du styrène par ATRP

Le macroamorceur précédemment préparé est utilisé afin de réaliser la polymérisation du styrène dans le but d'obtenir les copolymères triblocs souhaités.

Pour ce faire un ballon muni d'un septum est utilisé. Dans ce dernier sont introduits le macroamorceur, le styrène dont nous avons préalablement soustré le stabilisant par filtration sur une courte colonne d'alumine neutre, le bromure de cuivre (I) (CuBr) ainsi que le pentaméthyl-diéthylène triamine (PMDETA) en la qualité de ligand. Le milieu réactionnel est dégazé une heure par barbotage soutenu d'argon. Une légère surpression d'argon est remise lorsque des prélèvements sont effectués pour analyses. Les manipulations sont réalisées à 110°C ou à 130°C lorsque des masses élevées de

polystyrène sont souhaitées. La fin des réactions est définie suite à une analyse par chromatographie d'exclusion stérique lorsque les masses souhaitées sont atteintes.

Les proportions molaires utilisées pour le système d'ATRP CuBr/macroamorceur/PMEDTA sont de 2/1/2 afin d'obtenir une équimolarité vis-à-vis des sites amorceur de polymérisation. De plus, la polymérisation étant réalisée en masse, nous utilisons toujours deux fois plus de styrène par rapport à la quantité que nous souhaitons introduire dans les chaînes copolymères.

En fin de polymérisation le milieu réactionnel est largement dilué dans du tétrahydrofurane afin qu'il soit purifié du CuBr par filtration sur une colonne d'alumine neutre tel que préconisé dans divers articles [37, 38]. Une fois concentré le mélange est précipité dans du méthanol afin d'éliminer le monomère résiduel. Cette dernière étape est répétée deux fois.

Les copolymères seront analysés par RMN du proton, chromatographie d'exclusion stérique ainsi qu'analyse thermogravimétrique (ATG).

3.2.2. Utilisation comme limiteur de chaîne

Les copolymères obtenus ci-dessus sont utilisés comme « macro-limiteurs » de chaînes lors de polymérisations par ouverture de cycle de décaméthylpentacyclosiloxane amorcée par la déprotonation des molécules d'eau contenues dans ce monomère à l'aide de la base phosphazène P_4^tBu . Contrairement à la préparation des polymères précurseurs, cette étape d'extension de chaîne telle que nous l'avons réalisée n'a pas été à notre connaissance décrite dans la littérature.

Ces réactions ont été conduites dans deux réacteurs différents. Dans un premier temps des tests ont été réalisés en mini-extrudeuse bi-vis co-rotatives. Cependant, aucune polymérisation n'a été réussie dans ces conditions et ce malgré l'utilisation d'extrudeuses pour réaliser la polymérisation d'octaméthylcyclotétrasiloxane selon la même procédure d'amorçage dans divers brevets [39, 40]. Ceci pourrait provenir des utilisations diverses dont l'appareil fait l'objet avec des résidus qui pourraient inhiber les propriétés de la superbase mise en œuvre.

Dans un second temps nous avons donc été amenés à réaliser ces réactions avec un système identique à celui utilisé dans le chapitre 3. Ces manipulations sont effectuées dans

un réacteur en verre équipé d'une ancre d'agitation mécanique de forme demi-lune et d'un condenseur de vapeurs (Figure 1). Les monomère et « pré-copolymère » sont introduits dans le réacteur. Ce dernier est mis sous un léger courant d'azote alors qu'il est chauffé à 170°C. Après une demi heure le catalyseur est introduit à l'aide d'une seringue à travers le septum.

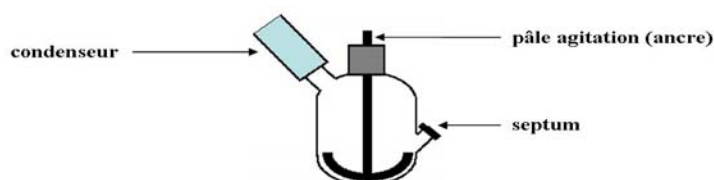


Figure 1: Réacteur utilisé pour les manipulation d'extension de chaîne fonctionnalisées

4. Résultats et discussion

Après avoir décrit dans le chapitre précédent les différentes voies que nous avons envisagées, ce chapitre reprend chaque voie pour donner les résultats que nous avons obtenus au cours de nos travaux.

4.1. Synthèse de copolymères triblocs poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11)

Les voies choisies pour cette synthèse sont simples d'accès puisque ce « pré-polymère » ne représente qu'une étape préliminaire de cette étude.

4.1.1. Greffage entre chaînes polymères préformées

La réaction de greffage nécessite la préparation du polyamide-11 monofonctionnel. Le ratio imposé aminoacide undécanoïque/acide palmitique nous permet de réaliser des chaînons de masses ciblées. La Figure 2 présente une RMN ^1H dans du CDCl_3 caractéristique du type de polymère obtenu après dérivatisation par l'anhydride trifluoroacétique. Le triplet à 0,89ppm est attribué aux méthyles de l'acide palmitique utilisé. Ceux à 2,80 et 3,71ppm sont respectivement attribués au proton $-\text{CH}_2-$ en alpha de la liaison amide du côté $\text{C}=\text{O}$ et du côté $\text{N}-\text{H}$. Le triplet présent à 2,62ppm reflète la présence de fonctions acide carboxylique libres ($-\text{CH}_2-$ en alpha de cette dernière). Les

massifs compris entre 1,67 et 1,27ppm comprenant les protons centraux des molécules mises en jeu.

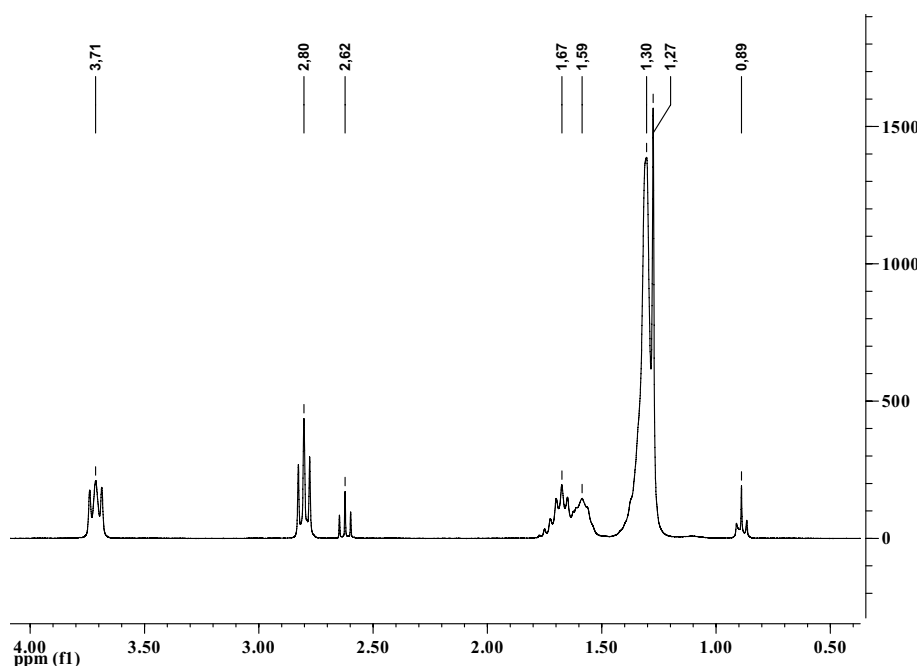


Figure 2: Spectre RMN ^1H caractéristique d'un homopolymère polyamide-11 réalisé en présence d'un excès d'acide carboxylique (après dérivatisation par anhydride trifluoroacétique)

Pour les chaînes courtes réalisées nous pouvons constater, à l'aide de ce type d'analyse, la bonne adéquation entre la préparation expérimentale (ici 5 mmole d'acide aminoundécanoïque et 1 mmole d'acide palmitique) et les longueurs de masse désirées.

Ratio molaire aminoacide/acide	Ratio protons méthyl/ α CO-NH exp (théorique)	Ratio protons méthyl/massif -CH ₂ - exp (théorique)
5	10,1/3 (10/3)	110,2/3 (106/3)
10	20,5/3 (20/3)	189,6/3 (186/3)

La synthèse de copolymères triblocs est réalisée à l'aide d'un α,ω -diaminopolydiméthylsiloxane dont la structure est explicitée par l'analyse RMN ^1H suivante (Figure 3).

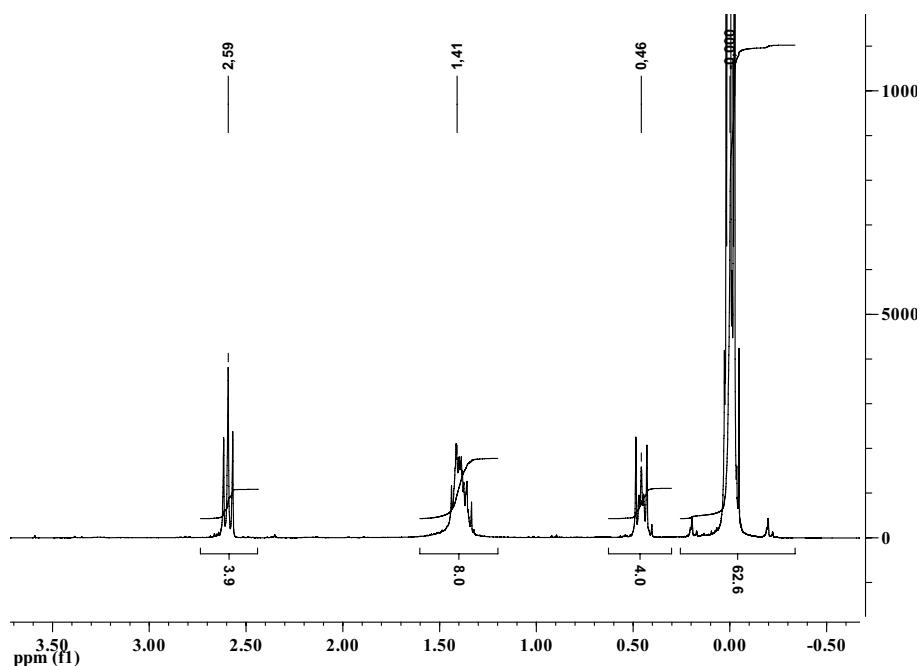


Figure 3: Spectre RMN ^1H du polysiloxane terminé aminopropyl utilisé.

Sur ce spectre nous pouvons attribuer les déplacements à 0,46, 1,41 et 2,59ppm respectivement aux protons $-\text{CH}_2-$ situés en alpha, bêta (+ NH_2) et gamma d'un atome de silicium. Le déplacement à 0ppm étant caractéristique des protons $\text{Si}-\text{CH}_3$ nous observons un degré de polymérisation moyen de 9,4.

Le couplage entre ces deux molécules est effectué dans les mêmes conditions que la synthèse de l'homopolymère de polyamide-11 avec une quantité équimolaire de fonction amide et acide. La présente un reste de proton $-\text{CH}_2-$ en alpha du COOH du polyamide et du NH_2 du polydiméthylsiloxane fonctionnel. Cette réaction de couplage n'est donc pas efficace à 100% et va aboutir à une mélange d'homopolymères minoritaires dans le copolymère di- et/ou tri-bloc.

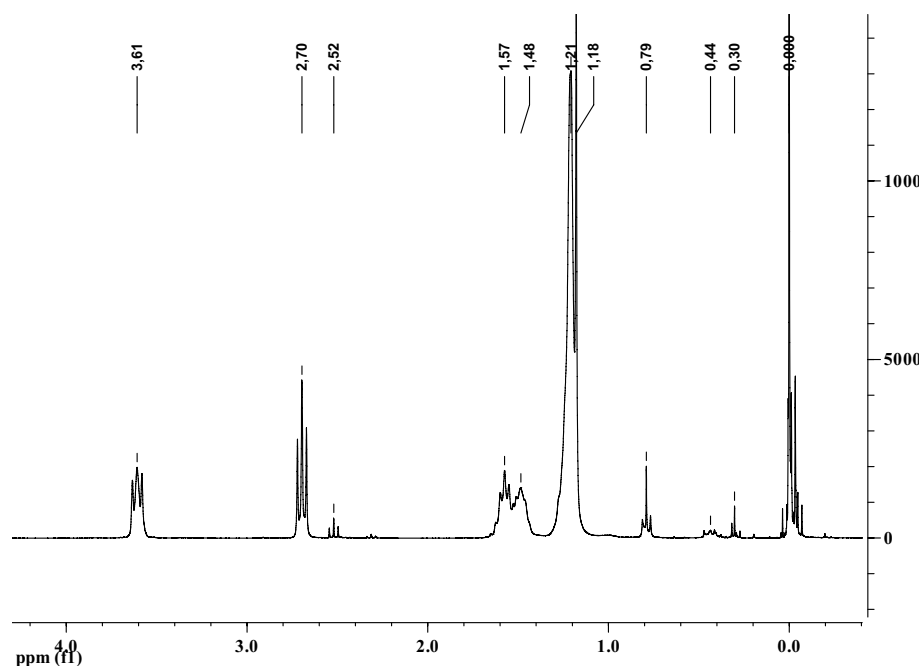


Figure 4: Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 après réaction de couplage entre un polyamide-11 ($\sim 2500\text{g.mol}^{-1}$) et un PDMS ($\sim 950\text{g.mol}^{-1}$) (et après dérivatisation par anhydride triflique)

Cette voie d'accès n'est pas la plus pratique puisqu'elle présente le désavantage d'une étape supplémentaire qu'est la formation de l'ensemble des chaînes polymères préalablement à leur association et nécessite d'avoir à disposition des polymères porteurs des fonctions idéales pour le greffage de chaînes. Nous avons donc préféré porter nos efforts sur la deuxième voie.

4.1.2. Polycondensation à partir du chaînon central du copolymère

Ce mode de synthèse des copolymères à architecture contrôlée de type poly(amide 11-b-diméthylsiloxane-b-amide 11) est simple et permet de s'assurer le succès de cette synthèse. En effet, pour ce faire une étape unique est nécessaire. De plus, les matières premières nécessaires que sont le polymère siloxanique α,ω -aminé et le monomère acide aminoundécanoïque sont facilement accessibles. Ce mode de synthèse permet aussi de s'affranchir de la difficulté que présente le mélange de deux polymères dont les compositions chimiques et comportements sont aussi éloignés que sont le polydiméthylsiloxane et le polyamide. Comme dans toute polymérisation par étapes, toutes les espèces formées dans le milieu réactionnel sont susceptibles de réagir les unes avec les autres, et, de ce point de vue, les mêmes réactions ont lieu également avec le polymère siloxanique présent dans le milieu réactionnel. Ainsi, nous n'avons pas à faire au mélange

de deux polymères gouverné par les lois entropiques mais à une simple réaction de polycondensation entre des éléments de natures proches dans un milieu de départ homogène que représente l'huile silicone et le monomère du polyamide 11 (à une température dépassant son point de fusion). Les copolymères souhaités sont obtenus avec une régulation des masses des branches externes de polyamide gouverné par le ratio monomère/huile siloxane qui apporte un excès de fonction amine.

La Figure 5 représente le spectre RMN du proton obtenu par ce type de synthèse. Cette figure démontre que la synthèse réalisée conduit à l'obtention des copolymères souhaités. Nous retrouvons à 2,52ppm le déplacement caractéristique des protons -CH₂- en alpha de la fonction amine en excès. Ici aussi, de même que lors de la préparation des homopolymères de polyamide-11, le ratio de proton reflète les quantités de matière mises en jeu et la structure visée. Cependant, ce type de copolymère n'est pas exploitable avec le type d'appareillage à notre disposition dans la vue de l'extension du chaînon central. Afin de prolonger cette étude nous avons donc choisi de nous orienter vers des copolymères à base de polystyrène qui seront plus facile à mettre en œuvre.

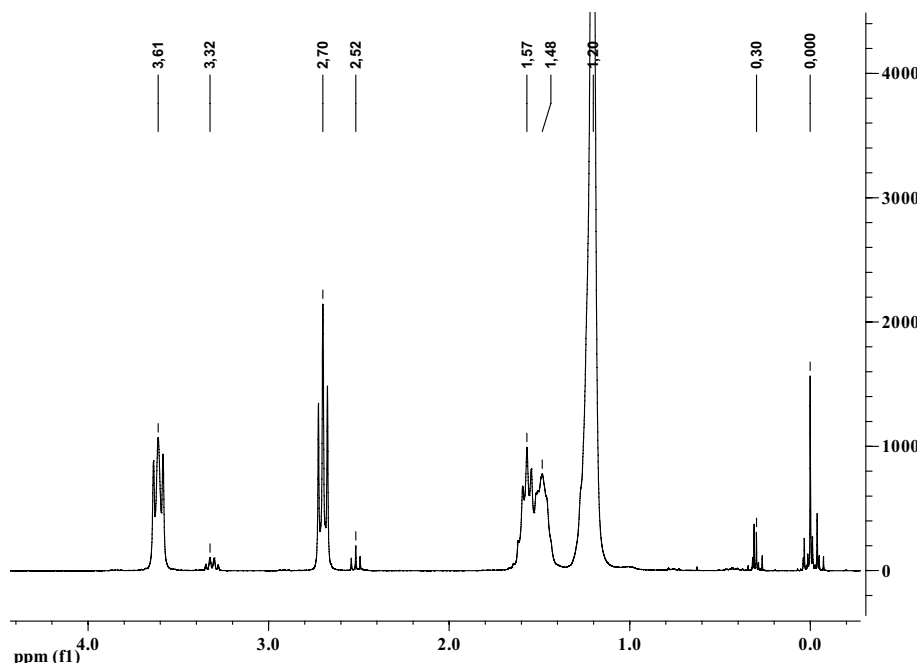


Figure 5: Spectre RMN ¹H dans CDCl₃ du copolymères obtenu (après dérivatisation par l'anhydride trifluoroacétique)

4.2. Obtention des « pré-copolymères » triblocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane-b-styrène) par *Atom Transfer Radical Polymerization*

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome est un système multicomposants qui met en jeu un monomère, un amorceur avec un atome d'halogène transférable et un catalyseur composé d'un métal de transition avec un ligand approprié. Cette technique de polymérisation a suscité un engouement important depuis 1995 [41, 42].

Ce procédé implique une réaction entre un radical issu d'un composé halogéné (P_n-X), activé par un complexe catalytique composé d'un métal de transition et d'un ligand (Mt^n-Y / Ligand), sur la liaison vinylique d'un monomère (M) (Figure 6).

Le composé alors formé (espèce dormante) peut à son tour être ré-activé comme précédemment (espèce active) et ainsi permettre la croissance de la chaîne polymère par propagation. L'activation de l'espèce porteuse de l'atome d'halogène, que l'on peut considérer comme l'amorceur, se fait par une réaction d'oxydoréduction où le métal de transition va arracher l'halogène et ainsi former l'espèce active. L'équilibre entre l'espèce active et dormante est caractérisé par les constantes d'activation et de désactivation (k_{act} , $k_{désact}$), alors que k_p et k_t représentent les constantes des étapes de propagation et de terminaison, cette dernière n'étant pas souhaitée puisqu'elle rompt le caractère « vivant » de cette polymérisation.

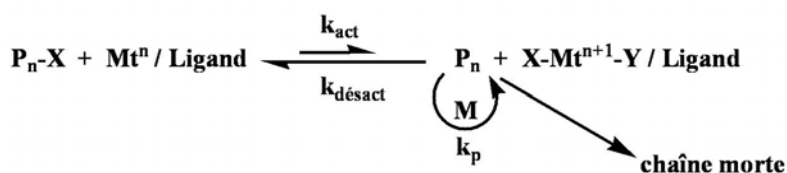


Figure 6: Mécanisme général de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

L'ATRP, comme toutes les polymérisations radicalaires contrôlées, permet de préparer des polymères à caractère vivant ayant des masses molaires proches des masses visées et de faibles indices de polymolécularité ($I_p < 1,5$). Ces aspects font de cette technique un outil efficace pour l'élaboration de copolymères à architecture contrôlée telle que celle qui est visée dans ce travail [43].

Afin d'obtenir des copolymères d'architecture contrôlée de type triblocs avec pour partie centrale un squelette polydiméthylsiloxane selon la voie de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome il est nécessaire de mettre au point un macroamorceur à base de ce polymère. Pour ce faire nous avons utilisé la réaction d'hydrosilylation entre un

polydiméthylsiloxane α,ω -difonctionnalisé Si-H et le *p*-chlorométhylstyrène en présence du catalyseur de Karstedt selon la réaction présentée en Figure 7.

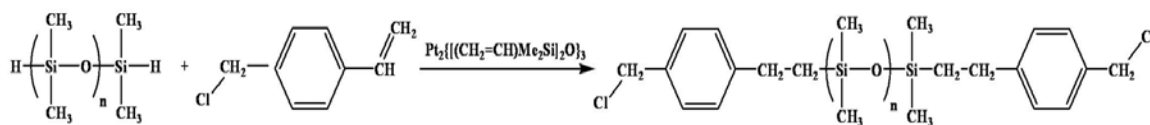


Figure 7: Schéma de la réaction d'hydrosilylation conduisant au macroamorceur utilisé

Cette réaction est suivie par analyse infrarouge par dépôt d'une faible quantité du milieu réactionnel sur une pastille de KBr. La Figure 8 présente le spectre infrarouge de l'oligomère de polysiloxane Si-H et le milieu réactionnel en fin de réaction. Nous pouvons constater la disparition de la bande d'absorption à 2127 cm^{-1} , caractéristique de la liaison Si-H.

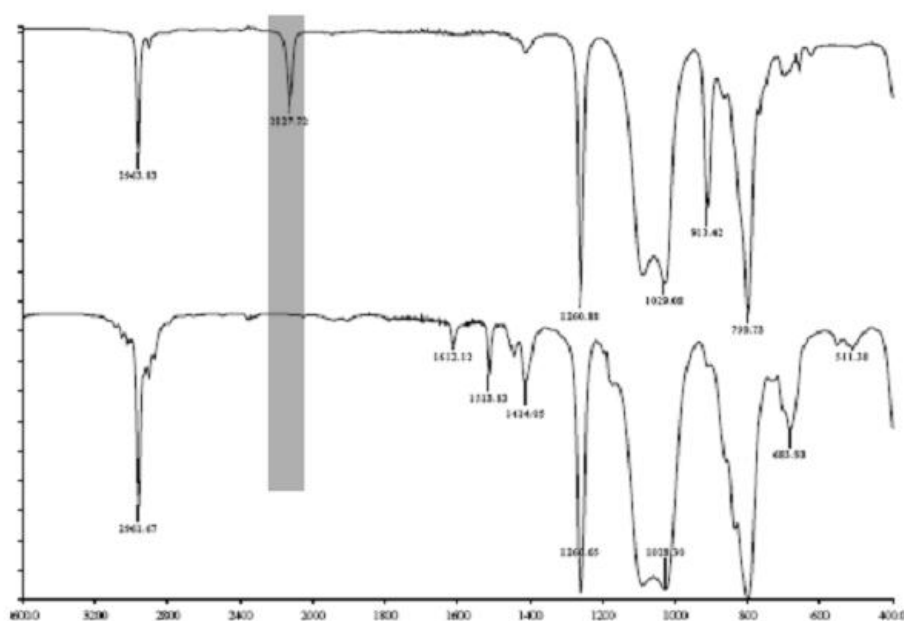


Figure 8: Spectre Infrarouge de la molécule HSi-PDMS-SiH de départ (haut) et du milieu réactionnel en fin de réaction d'hydrosilylation (bas) lors de la synthèse du macroamorceur. La partie surlignée met en évidence la disparition du pic à 2127 cm^{-1}

A l'issu de cette réaction le macroamorceur visé est isolé par chromatographie sur colonne de gel de silice et concentration par évaporation de solvant. Un spectre RMN ^1H présentée en Figure 9 démontre la conformité du produit obtenu.

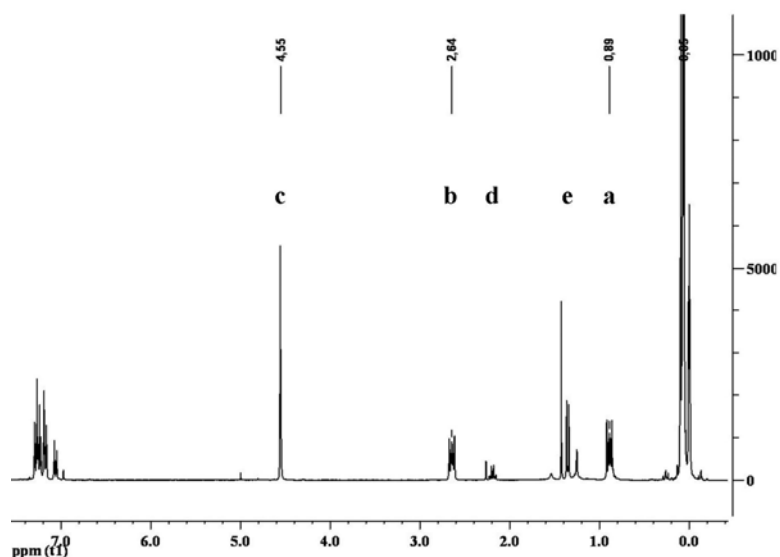


Figure 9: Spectre RMN ^1H du macroamorceur après purification

Sur ce spectre nous pouvons observer que le pic correspondant au groupe Si-H (4,63 ppm) n'est plus présent, ce qui permet de conclure quant à la fonctionnalisation totale du macroamorceur obtenu. De plus, la colonne de purification peut être considérée comme efficace puisque le pic correspondant à la liaison vinylique du *p*-chlorométhylstyrène (doublet dédoublé à 5,6 et 5,3 ppm) n'apparaît pas. Finalement, cette analyse révèle les régioisomères formés par la réaction d'hydrosilylation. Ces deux régioisomères sont montrés dans la Figure 10 avec les références lettrées qui font renvoi aux pics observés sur le spectre RMN ^1H de la Figure 9. Selon l'intégration réalisée nous constatons un ratio *endo/exo* de 0,8. Cette valeur est différente de celle obtenue dans la publication citée [16] qui annonce un ratio de 0,6 avec pour solvant du benzène alors que nous utilisons du toluène.

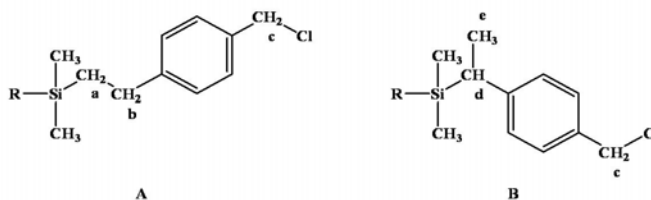


Figure 10: Régioisomères possibles suite à la réaction d'hydrosilylation. A représente la forme *endo* et B la forme *exo*

Au final, le macroamorceur obtenu est un oligomère de polydiméthylsiloxane possédant une moyenne de 6,5 unités de répétition siloxane et des extrémités de chaînes

qui autorisent la réalisation d'une ATRP afin d'obtenir un copolymère tribloc. Nous avons donc réalisé la polymérisation de styrène à partir de ce produit en masse à 110°C.

Le tracé de la Figure 11 représente une dépendance d'ordre 1 de la cinétique de réaction (notons que le vrai exposant en polymérisation radicalaire contrôlée devrait être 2/3, mais la différence est assez difficile à observer à faible taux de conversion). Ce tracé peut donc être considéré comme linéaire, ce qui est d'ailleurs généralement constaté lors de ce type de polymérisation. La réaction a été stoppée pour une conversion de 40% à cause de l'augmentation de viscosité qui rend l'agitation magnétique peu efficace et ne permet plus d'avoir une réaction homogène.

De plus, la Figure 12 met en lumière la bonne pureté de l'amorceur et l'efficacité de la colonne de purification réalisée. En effet, les pics des espèces polymérisées sont monomodaux ce qui démontre que les molécules halogénées qui amorcent la polymérisation et qui n'ont pas réagi ont été éliminées avant la réaction de polymérisation. Une évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion en monomère et une faible polydispersité des polymères obtenus vont dans le sens d'une polymérisation contrôlée.

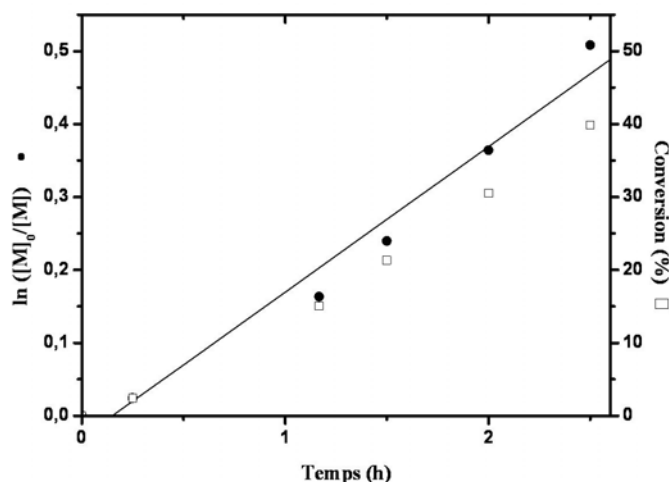


Figure 11: Tracé de la cinétique du premier ordre pour l'ATRP du styrène en masse à 110°C avec le macroamorceur mis au point ($M_n = 846 \text{ g.mol}^{-1}$)

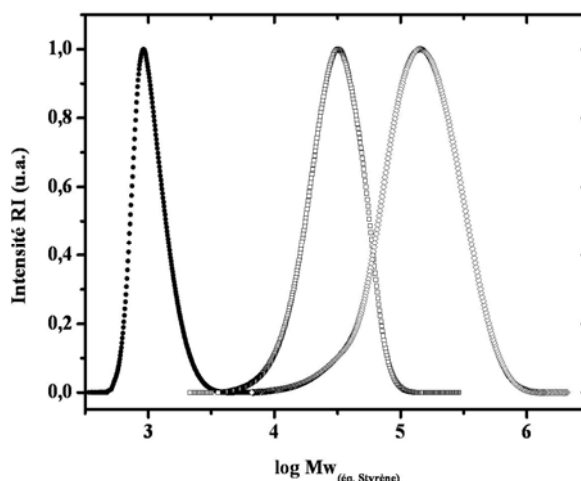


Figure 12: Chromatogramme de CES du macroamorceur (●, $M_n=1024 \text{ g.mol}^{-1}$ $I_p=1,1$) et de deux copolymères (□) : $M_n=25\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ $I_p=1,25$ et (○) : $M_n=101\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ $I_p=1,5$

Nous avons donc obtenu des « pré-copolymères » triblocs poly(styrène-*b*-diméthylsiloxane-*b*-styrène) de différentes masses molaires moyennes en nombre, $25\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ (COPO_1) ou $101\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ (COPO-2). Ces deux composés présentent les caractéristiques recherchées pour notre objectif, à savoir une architecture tribloc avec des séquences latérales rigides et une séquence centrale polydiméthylsiloxane de faible masse molaire.

4.3. Utilisation des « pré-copolymères » triblocs poly(styrène-*b*-diméthylsiloxane-*b*-styrène) comme limiteurs de chaîne

Les copolymères triblocs COPO_1 et COPO_2 obtenus ci-dessus sont utilisés en qualité de « macro-limiteurs » de chaîne lors de la polymérisation par ouverture de cycle anionique de décaméthylcyclopentasiloxane amorcée avec le système catalytique étudié dans les précédents chapitres.

La réaction a été réalisée, comme décrite dans la partie expérimentale, dans un réacteur en verre équipé d'un réfrigérant et d'une pale d'agitation en demi-lune sous léger courant de gaz inerte.

La différence de masse molaire entre les deux « pré-copolymères » semble corrélée avec une différence de leur dispersion dans le monomère. A température ambiante, le

mélange des deux copolymères avec le D5 forment deux phases distinctes, l'une, solide, contenant le copolymère et l'autre, liquide, formée par le monomère siloxane.

Une fois portés à la température de réaction (170°C) les deux systèmes adoptent un comportement différent. Avec COPO_1, le mélange semble former une solution visuellement homogène. Dans le cas de COPO_2, il n'est pas possible d'obtenir visuellement une telle homogénéité. En effet, on distingue parfaitement deux phases liquides (COPO_2 est évidemment à cette température largement au-delà de sa température de transition vitreuse).

Lors de l'introduction du catalyseur, une rapide augmentation de viscosité du milieu réactionnel peut être observée, conjointement à une très nette amélioration de l'homogénéité du milieu réactionnel dans le cas de COPO_2. Ces observations sont compatibles avec le fait que la polymérisation du D5 n'entraîne pas de séparation de phase et, au contraire, semble conduire à la formation d'espèces macromoléculaires qui compatibilisent le mélange (copolymère diblocs ou triblocs). Cette observation est donc très favorable à la bonne réalisation de notre schéma réactionnel.

Malheureusement notre réacteur n'est pas ce que l'on peut faire de mieux pour mélanger des produits d'une si forte viscosité et le milieu réactionnel forme rapidement une gomme qui s'agglomère en boule. Il est possible qu'une telle augmentation de viscosité se traduise aussi à l'échelle moléculaire pour diminuer la mobilité des réactifs et donc diminuer les vitesses apparentes des réactions.

Le produit formé au cours de cette réaction a été analysé par RMN du proton. Pour cela, le milieu réactionnel a été dilué dans du THF et reprecipité dans du méthanol. Le fait que l'on n'observe pas de séparation de phase au cours de ce traitement laisse supposer qu'il s'agit d'un produit plus ou moins homogène. Dans la meilleure hypothèse il s'agit d'un copolymère tribloc, mais plus certainement d'un mélange de copolymères triblocs et diblocs et peut être de PDMS homopolymères. Nous pouvons observer sur le spectre caractéristique présenté en Figure 13 que le produit analysé contient aussi bien des signaux que l'on peut attribuer d'une part au polydiméthylsiloxane (~0 ppm) et d'autre part au polystyrène auquel correspondent les protons aromatiques et aliphatiques respectivement dans la zone de déplacement chimique de 7,5-6,0 et 2,5-1,0 ppm..

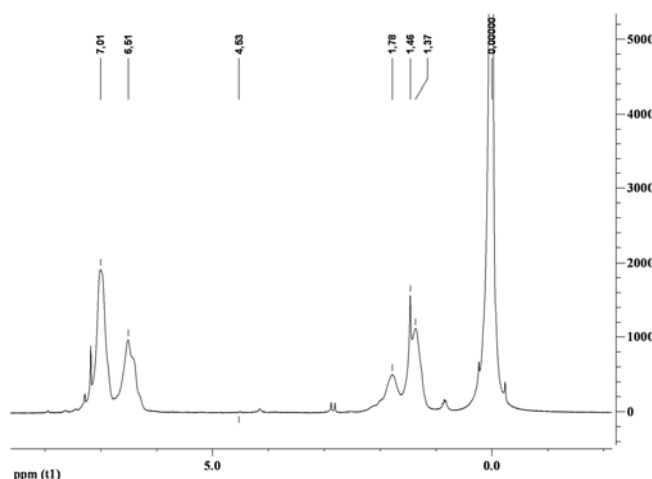


Figure 13: Spectre RMN ^1H du produit issu d'une réaction d'agrandissement visant un copolymère possédant 75%_w de PDMS à partir du « macro-limiteur » de chaîne de 25 000 g.mol⁻¹

Le produit obtenu par précipitation du milieu réactionnel contient donc une proportion importante de copolymère à blocs.

Cependant la RMN n'apporte pas d'information sur la structure de produit, notamment la proportion de dibloc, de tribloc et éventuellement de PDMS homopolymère n'est pas connue.

Une autre méthode d'analyse de notre produit est la chromatographie d'exclusion stérique. Les analyses ont été effectuées dans du chloroforme avec un réfractomètre et une lampe UV à 254 nm pour détecteurs. Les chromatogrammes obtenus sont présentés en Figure 14.

Dans ce solvant, on s'attend à observer un signal assez ambigu avec le réfractomètre car le dn/dc des polymères observés dépendra de leur teneur en PDMS et en PS. En effet le signal sera positif avec des fortes teneurs en PS et négatif pour des fortes teneurs en PDMS.

Le signal obtenu avec le détecteur UV sera quant à lui uniquement lié à la partie PS puisque le PDMS n'absorbe pas le rayonnement UV à 254 nm. Le spectre obtenu à l'aide de ce détecteur (Figure 14, A tracé foncé) présente une double distribution de masse. Il est ainsi mis en évidence qu'une partie du copolymère de départ a subi une augmentation de taille. En fonction de l'étude réalisée au chapitre 3 de ce manuscrit nous pouvons penser que les macromolécules obtenues sont sous forme de copolymères triblocs attendus sans cependant pouvoir exclure la formation de diblocs.

Le signal réfractométrique est plus difficile à interpréter dans la mesure où l'intensité du signal (et son signe) dépend à la fois de la concentration du polymère et de sa composition.

On peut toutefois déterminer le type d'espèces polymère en comparant les signaux réfractométriques et UV. Ainsi, dans la partie du chromatogramme située dans les volumes d'élution inférieurs à 5ml, les signaux, négatifs pour le réfractomètre et nul pour l'UV, témoignent de la présence d'espèces de type homopolymère de PDMS de grande masse. Dans la partie située au delà de 5 ml, les deux détecteurs fournissent un signal que l'on peut interpréter comme la réponse d'un mélange d'espèce de type PDMS et PS. Nous savons d'après le signal UV qu'une partie au moins de ces espèces est de type copolymère à bloc de taille plus grande que le précurseur.

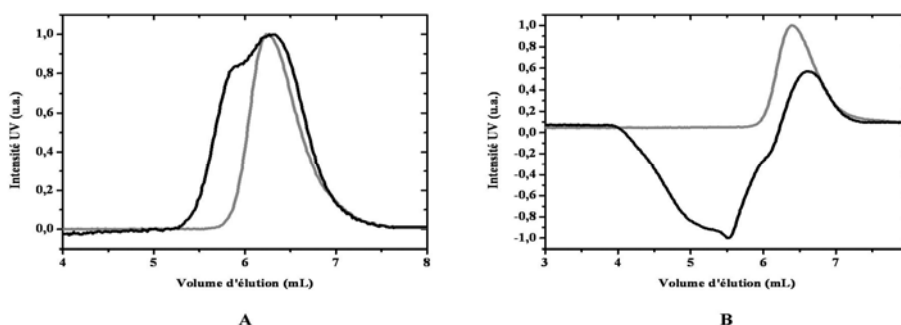


Figure 14: Chromatogramme CES d'un copolymère possédant 75%_w de PDMS à partir du « macro-limiteur » de chaîne de 25 000 g.mol⁻¹. Les tracés clair et foncé représentent respectivement le « macro-limiteur » de départ et le produit de réaction A: détecteur UV à 254 nm et B: détecteur réfractomètre

En nous souvenant que la polymérisation anionique des monomères cycliques de siloxane en présence d'un limiteur de chaîne passe par la production de PDMS de masse élevée avant que limiteur de chaîne ne soit consommé de manière significative, nous pouvons estimer que le produit de notre réaction correspond bien à cet état intermédiaire. Cependant nous nous heurtons au fait que dans notre cas, l'augmentation de viscosité extrêmement important rend la progression de cette réaction très lente, voire impossible, du moins dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres.

Les produits obtenus ont également fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique permettant de comparer le comportement de nos polymères avant et après extension de chaîne.

La Figure 15 présente l'analyse thermogravimétrique d'un copolymère tribloc faisant office de limiteur de chaîne dans une réaction qui vise l'extension de la partie polysiloxane de 2,8% à 90% en poids. La dégradation de ce copolymère composé essentiellement de polystyrène s'amorce à une température de 360°C sous flux d'azote.

La courbe gris clair expose le comportement du matériau brut obtenu en fin de réaction. Nous observons une première perte de masse pour de faibles températures (90-250°C). La chromatographie gaz avec un détecteur de type spectromètre de masse (Figure 16) nous permet de conclure quant aux composés chimiques évacués dans cet intervalle de température. Ainsi nous constatons que les composés dégagés sont des cyclosiloxanes de type D₄, D₅, et en moindre proportion D₆. La formation de cycles autres que le D₅ introduit en début de réaction et notamment celle du D₄ d'octaméthylcyclotétrasiloxane, forme la plus stable de monomères cycliques à base de siloxane, démontre que l'obtention de polysiloxane est réalisée selon le mode de polymérisation classique présenté au chapitre 2 et lors de l'étude bibliographique. Nous pouvons constater la présence de ces monomères cycliques à hauteur de 12% en fin de réaction, ce qui est communément obtenu en fin de polymérisation de cyclosiloxanes autres que l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

Finalement, la courbe noire présente la dégradation thermique du matériau obtenu dont les cyclosiloxanes résiduels ont été éliminés par deux précipitations successives dans du méthanol depuis une solution dans le tétrahydrofurane. Nous pouvons constater que la présence plus importante de polydiméthylsiloxane se traduit par une augmentation de la température de début de dégradation du matériau de 360 à 420°C. Nous interprétons ceci comme la conséquence d'un effet de protection par le polysiloxane des séquences de PDMS du copolymère formé puisque le départ de polystyrène ne se fait pas à la température usuelle. Ce résultat est compatible avec la formation du copolymère visé mais ne peut évidemment pas servir de preuve de la formation du copolymère tribloc.

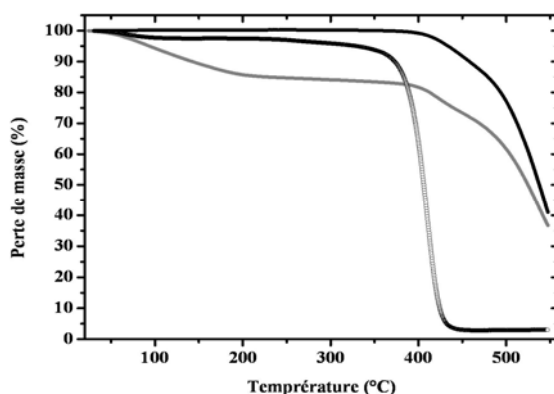


Figure 15: Analyse thermogravimétrique : ○ – copolymère de départ (25 000 g.mol⁻¹, 2,8%_w PDMS) ; — – matériau brut obtenu en fin de réaction (visé : 90%_w PDMS) ; — – produit de réaction précipité dans du méthanol après dispersion dans du tétrahydrofurane

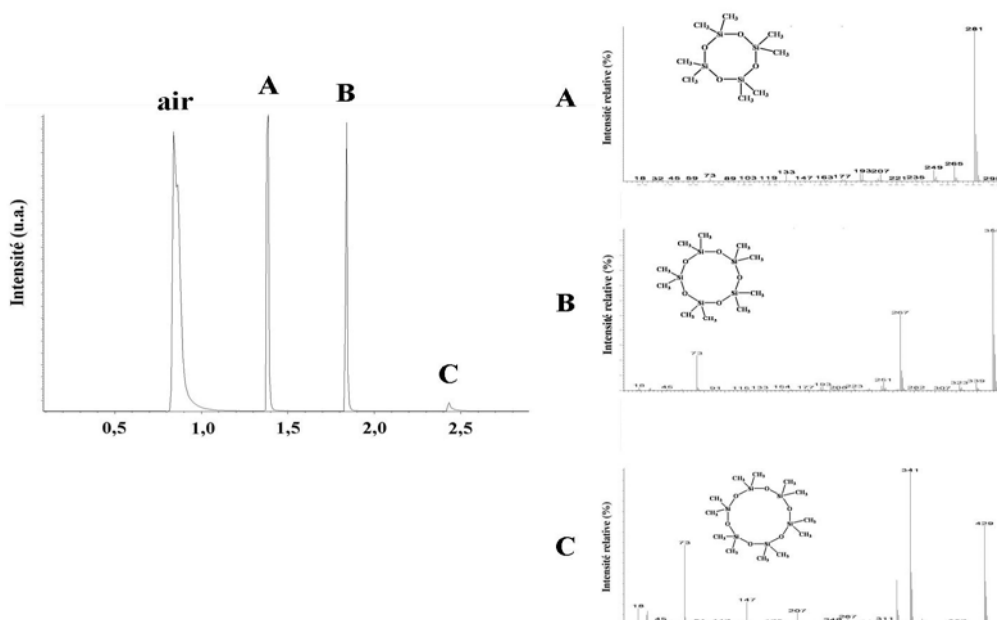


Figure 16: Chromatogramme issu de la GC-MS de l'intervalle de température (90-250°C) lors de la dégradation thermique du produit brut et spectre de masse correspondant aux pics observés

Sur de tels matériaux une analyse fine peut être apportée par une étude rhéologique. Afin de mettre en avant la présence de copolymères triblocs dans notre matériau finalement obtenu nous avons procédé dans un premier temps à l'étude de son comportement en température sous cisaillement. Le résultat est présenté en Figure 17 avec la température en abscisse et la viscosité en Pa.s en ordonné. Selon la courbe obtenue pour la viscosité, en noir, nous pouvons considérer le comportement de notre échantillon. Ce dernier présente une première transition peu au dessus de 100°C qui pourrait correspondre à la température de transition vitreuse des parties polystyrène du copolymère visé. La seconde transition visible à 250°C peut être assimilée à la température de fusion des

branches styréniques. Les valeurs de ces deux transitions sont surévaluées par rapport aux données usuelles correspondant à ce polymère lorsqu'il est étudié seul. Un parallèle peut être réalisé avec l'étude thermogravimétrique et la présence en grande quantité de polysiloxane, qu'il soit incorporé dans des chaînes polymères à blocs ou libre, qui va jouer un rôle d'isolant et décaler les températures de transition vers les hautes valeurs. Ce comportement n'est pas celui d'un polymère banal. Il tend à conforter l'idée que nous sommes en présence de chaînes de type triblocs. En fait ce résultat a été la première caractérisation effectuée sur notre échantillon et nous avait fait penser à l'époque que la synthèse s'était parfaitement bien déroulée, avant que la chromatographie d'exclusion stérique ne vienne un peu freiner notre enthousiasme. Ceci est d'autant plus flagrant lors d'une étude du comportement par balayage en fréquence présenté en Figure 18. La courbe de gauche est caractéristique d'un polydiméthylsiloxane de haute masse molaire. La courbe de droite présente un comportement particulier. En effet, les courbes de module de perte (G'') et de module de stockage (G') ne se croisent pas dans le domaine étudié et présentent des courbes quasi-parallèles.

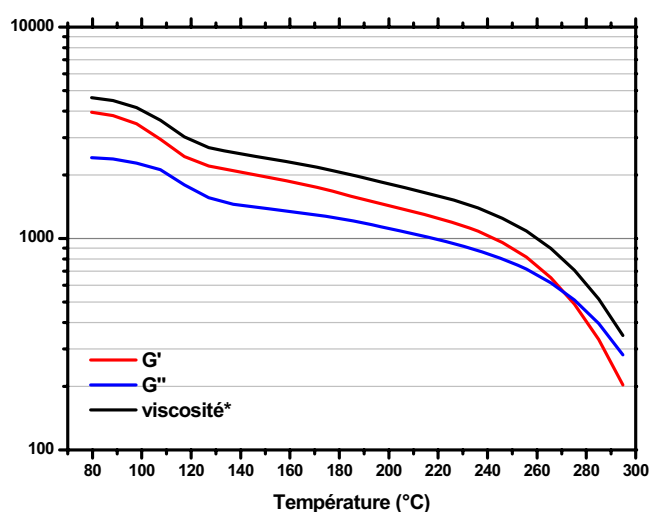


Figure 17: Comportement rhéologique du matériau lors d'une rampe en température

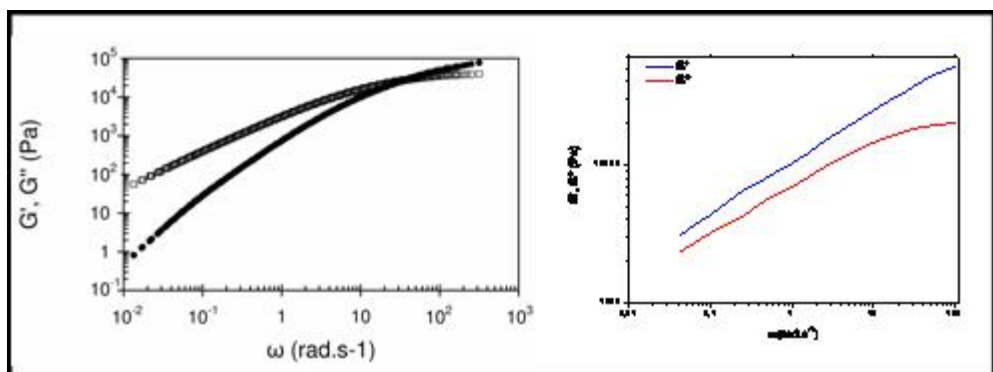


Figure 18: Balayage en fréquence d'un polydiméthylsiloxane de type gomme de haute masse molaire (gauche) et de l'échantillon étudié (droite)

5. Conclusion

Ce dernier chapitre présente une partie des résultats que nous avons obtenus dans l'utilisation de copolymères triblocs à courtes séquences centrales de PDMS comme limiteurs de chaîne dans la polymérisation du D₅.

Nous avons en effet également étudié des copolymères de type poly(amide-b-siloxane-b-amide) avec pour parties externes du polyamide 11 et un court squelette central de polydiméthylsiloxane. La réaction directe entre le monomère aminoacide du PA11 et une huile polydiméthylsiloxane diaminée est efficace. Cependant, les manipulations d'allongement de la partie centrale de ce type de polymère ne sont pas présentées ici. Les causes en sont doubles. Dans un premier temps, il est difficile d'accéder à des analyses chimiques pertinentes de ce type de système contenant du polyamide. Dans un second temps l'appareillage disponible ne permettait pas de travailler dans de bonnes conditions afin de réaliser ce type de manipulations.

En ce qui concerne le polystyrène, il ressort que la réaction d'allongement de partie centrale par addition de monomères cycliques siloxanes a lieu. Cependant les conditions expérimentales utilisées ne sont pas adaptées à l'élaboration de produits aussi visqueux. L'hypothèse favorable est qu'il s'agit d'un simple problème de mélange et que l'adoption d'un système plus efficace dans le mélange de produits de haute viscosité permettrait d'améliorer ce résultat, par exemple un travaillant dans une extrudeuse. Cependant il y a aussi une hypothèse moins favorable qui serait que c'est la mobilité moléculaire des espèces réactionnelles qui est en cause. Dans ce cas, accroître le cisaillement du milieu réactionnel ne serait sans doute pas suffisant et il serait indispensable de rechercher d'autres solutions comme par exemple l'addition de solvants.

Références bibliographiques

1. Kossmehl, G.; Neumann, W.; Schäfer, H. *Makromolekulare Chemie* **1986**, 187, 1371-1380.
2. Kiyotsukuri, t.; Tsutsumi, N.; Ayama, K.; Nagata, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1987**, 25 (6), 1591-1602.
3. Kang, E.-C.; Kaneko, T.; Shiino, D.; Akashi, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41 (6), 841-852.
4. Yilgör, İ.; Sha'aban, A. K.; Steckle Jr, W. P.; Tyagi, D.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E. *Polymer* **1984**, 25 (12), 1800-1806.
5. Yilgör, I.; Riffle, J. S.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E. *Polymer Bulletin* **1982**, 8 (11), 535-542.
6. Duk Moon, Y.; Moo Lee, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 50 (8), 1461-1473.
7. Furukawa, N.; Yuasa, M.; Kimura, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36 (13), 2237-2245.
8. Simionescu, M.; Marcu, M.; Cazacu, M. *European Polymer Journal* **2003**, 39 (4), 777-784.
9. Deuring, H.; Alberda van Ekenstein, G. O. R.; Challa, G.; Mason, J. P.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **1995**, 28 (6), 1952-1958.
10. Maheshwari, S.; Tsapatsis, M.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2007**, 40 (18), 6638-6646.
11. Zhang, J. X.; Varshney, S. K. *Designed Monomers & Polymers* **2002** 5(17), 79-95.
12. Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32 (26), 8760-8767.
13. Huan, K.; Bes, L.; Haddleton, D. M.; Khoshdel, E. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39 (11), 1833-1842.
14. Brown, D. A.; Price, G. J. *Polymer* **2001**, 42 (10), 4767-4771.
15. Peng, H.; Cheng, S.; Fan, Z. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92 (6), 3764-3770.
16. Nakagawa, Y.; Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. *Polymer* **1998**, 39 (21), 5163-5170.
17. Baysal, B. M.; Uyanik, N.; Hamurcu, E. E.; Cvetkovska, M. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 60 (9), 1369-1378.

18. Cvetkovska, M.; Coseva, S.; Buzarovska, A.; Lazarevic, M.; Baysal, B. M.; Hamurcu, E. E.; Uyanik, N. *Bulletin of Chemists and Technologists of Macedonia* **1996**, 15 (1), 15-22.
19. Rosati, D.; Perrin, M.; Navard, P.; Harabagiu, V.; Pinteala, M.; Simionescu, B. C., Synthesis of Poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane) Block Copolymers: Influence of the Phase-Separated Morphologies on the Thermal Behaviors. In 1998; Vol. 31, pp 4301-4308.
20. Yilgor, I.; Steckle Jr, W. P.; Yilgor, E.; Freelin, R. G.; Riffle, J. S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1989**, 27 (11), 3673-3690.
21. Xu, Z.; Zheng, S. *Polymer* **2007**, 48 (20), 6134-6144.
22. Zhang, S.; Hou, Z.; Gonsalves, K. E. *Journal of Applied Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, 34 (13), 2737-2742.
23. Policastro, P.; Hernandez, P. *Polymer Bulletin* **1986**, 16 (1), 43-45.
24. Ekin, A.; Webster, D. C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44 (16), 4880-4894.
25. Stehlíček, J.; Tuzar, Z.; Kazmierski, K.; Sebenda, J.; Chojnowski, J. *European Polymer Journal* **1990**, 26 (5), 509-513.
26. Mougin, N.; Rempp, P.; Gnanou, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, 31 (5), 1253-1260.
27. Chaumont, P.; Beinert, G.; Herz, J.; Rempp, P. *European Polymer Journal* **1979**, 15 (5), 459-467.
28. Ibarboure, E.; Papon, E.; Rodríguez-Hernández, J. *Polymer* **2007**, 48 (13), 3717-3725.
29. Gaymans, R. J., 3. Polyamides. In *Synthetic methods in step-growth polymers*, Rogers, M. E.; Long, T. E., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2003; p. 135-195.
30. Nguyen, T. Q., Polyamide analysis by GPC-SEC. In *Encyclopedia of chromatography*, Cazes, J., Ed. Marcek Dekker, Inc.: New York, 2005; p. 1305-1309.
31. Jacobi, E.; Schuttenberg, H.; Schulz, R. C. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1980**, 1 (6), 397-402.
32. Valérie, G.; Martine, T.; Ernest, M. *European Polymer Journal* **1998**, 34 (9), 1325-1330.

33. Pouget, E.; Tonnar, J.; Eloy, C.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2006**, 39 (18), 6009-6016.
34. Hui Peng, S. C. Z. F. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92 (6), 3764-3770.
35. Hui Peng, S. C. L. F. Z. F. *Polymer International* **2004**, 53 (7), 833-837.
36. Speier, J. L. *Advances in organometallic chemistry* **1979**, 17, 407-447.
37. Shen, Y.; Tang, H.; Ding, S. *Progress in Polymer Science* **2004**, 29 (10), 1053-1078.
38. Ydens, I.; Moins, S.; Botteman, F.; Degée, P.; Dubois, P. *e-Polymers* **2004**, (39), 1-7.
39. Currie, J.; Griffith, P.; Herron, W.; Taylor, R. *US 6,221,993*, **2001**.
40. Currie, J.; Griffith, P.; Herron, W.; Taylor, R. *US 6,054,548*, **2000**.
41. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical reviews* **2001**, 101 (9), 2921-2990.
42. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (20), 5614-5615.
43. Matyjaszewski, K.; Xia, J., 11. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization In *Hanbook of radical polymerization*, Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., Eds. John Wiley & Sons, Inc: New-York, 2002; p. 523-628.

CONCLUSION GENERALE

Ce document s'attache à démontrer la faisabilité d'une voie d'accès à des matériaux de type élastomères thermoplastiques à forte teneur en polydiméthylsiloxane. L'utilisation de tels copolymères laisse entrevoir de nombreuses applications de par les propriétés physiques particulières que présente les polysiloxanes comme nous l'avons rappelé lors du chapitre bibliographique. Cette démarche s'inscrit de façon volontariste dans un plan de développement durable des matériaux polymères avec la mise au point de solides présentant à la fois un caractère élastomère et un caractère de reprocessabilité.

La démarche scientifique s'appuie sur l'apparition de nouveaux catalyseurs basiques utilisés pour l'ouverture de monomère cycliques tels que les cyclosiloxanes. Ces catalyseurs sont apparus il y a une vingtaine d'années et sont exploités industriellement depuis une dizaine d'année. Ils sont connus sous le nom de bases phosphazène et réputés pour procéder à une polymérisation rapide des cyclosiloxanes jusqu'à l'obtention de gommes de très hautes viscosités lorsqu'ils sont employés dans un système simple monomère/catalyseur/élément porteur d'un hydrogène labile.

Au cours du premier chapitre nous nous sommes attachés à réaliser un suivi cinétique de la polymérisation de cyclosiloxanes à l'aide de ces super-bases. La production scientifique qui en ressort est originale selon la méthode employée pour ce type de polymérisation. En effet, le suivi rhéologique effectué nous a permis d'atteindre l'ensemble des données de la cinétique de polymérisation ainsi que de mettre au point un modèle de l'évolution de la viscosité en fonction du temps de réaction. L'utilisation de monomère D5 se justifie d'une part par une plus faible volatilité que le D4 plus communément employé et d'autre part puisqu'il ne présente pas de caractère Cancérigène Mutagène et toxique pour la Reproduction. Ces deux points sont essentiels étant donné les conditions expérimentales imposées par l'utilisation de la rhéologie.

Nous avons ainsi approché les différences de réactivité des bases utilisées en fonction de leur agencement spatial. Leur caractère basique est largement fonction de la présence en plus ou moins grand nombre des « réservoirs de basicité » que sont les liaisons –N-P-N– et leur efficacité dans l'amorçage de la polymérisation par ouverture de cycles de D5 prend en compte leur caractéristiques stériques puisque les manipulations présentées

confirment l'apparition d'un complexe d'insertion de monomère entre l'anion silanolate actif et son contre-ion lorsque la polymérisation a lieu.

Fort de ces nouvelles données le second chapitre présente une étude modèle de l'obtention de copolymères triblocs dont la partie centrale est composée de polysiloxane de haute masse en partant de copolymère tribloc préformés. Ainsi, nous nous soustrayons à la difficulté que représente le mélange de polymères de hautes masses molaires afin de former des copolymères de taille suffisantes pour présenter les propriétés mécaniques satisfaisantes. Cette voie est d'autant plus délicate qu'elle met en jeu le polysiloxane dont la mauvaise miscibilité avec les autres polymères n'est plus à démontrer, tenant compte de l'aspect entropique et des paramètres de miscibilités.

La polymérisation de polydiméthylsiloxane α,ω -difonctionnalisés est déjà connue et exploitée d'un point de vue industriel depuis longue date. Cependant, l'originalité de notre étude réside dans l'utilisation d'extrémités qui présentent un fort encombrement stérique avec un système d'amorçage similaire au premier chapitre, à savoir des conditions peu draconiennes (non anhydrides par exemple). De plus, les entités naphthaliques choisies comme limiteurs de chaînes peuvent à l'image des fonctions anthracènes présenter des phénomènes associatifs non étudiés dans le cadre de ces travaux. Ceci laisse entrevoir d'autres opportunités d'utilisation pour ces systèmes. En effet, des molécules de faibles masses de la sorte peuvent réaliser des associations de type π - π stacking avec des nanotubes de carbone ou des feuilles de graphène en s'immisçant aisément dans l'ensemble du matériau. Un agrandissement par l'ajout de petites molécules qui peuvent pénétrer au cœur du système apporterait un phénomène d'exfoliation des feuillets de graphène par exemple et une répartition homogène dans l'ensemble du composé ce qui conférerait des propriétés mécaniques accrues au matériau final.

Ayant démontré la possibilité d'utiliser une telle voie à l'aide d'une molécule modèle nous avons réalisé les premiers pas dans l'utilisation de pré-copolymères en tant que limiteurs de chaînes lors de la polymérisation anionique de cyclosiloxanes. Les premiers résultats présentés démontrent qu'une partie des chaînes copolymères ont subi un réel agrandissement de leur partie centrale. Cependant, nos manipulations ont révélé l'obtention d'une forte proportion de polydiméthylsiloxane pur non intégré dans une macromolécule de type copolymère. Ces premières manipulations tendent donc à prouver la faisabilité de la voie novatrice envisagée. Mais les expériences n'ont pu être menées

dans les conditions les plus favorables. Ainsi, le manque de cisaillement et l'impossibilité d'avoir une température régulée tout au long de la réaction sont très certainement les points clés à mettre en cause dans l'obtention de chaînes polysiloxanes homopolymères obtenu. Ainsi, cette étude vient valider la stratégie scientifique définie mais soulève la présence d'un verrou technologique et met en avance l'importance du process.

Afin de compléter la validation de notre procédé de synthèse de copolymères de types élastomères thermoplastiques plusieurs études peuvent être conduites. Dans un premier temps, il serait d'intérêt de partir d'un modèle de copolymères à base de polystyrène comme présenté ici et de réaliser un type de manipulations similaire mais dans une machine outils cisailante. Ceci est nécessaire dans le cadre de caractérisation chimique des copolymères obtenus. Cependant, la rhéologie est un instrument qui permet de valider l'obtention de copolymères triblocs en fonction des propriétés viscoélastiques du matériau obtenu. Dans le cas où nous aurions accès à un système permettant de réaliser la réaction dans des conditions adéquates nous pourrions nous passer de l'étude modèle sur polystyrène et mettre en place directement des copolymères d'intérêts tels que ceux contenant du polyamide dont la synthèse peut être simple et efficace.

**Polymérisation du décaméthylcyclopentasiloxane à l'aide de superbases.
Vers une nouvelle voie de synthèse des copolymères à blocs.**

Dans l'optique de développement de matériaux performants avec une approche respectueuse de l'environnement, l'obtention de copolymères à blocs de type hard-soft avec une forte proportion de polydiméthylsiloxane (PDMS) en utilisant le procédé d'extrusion est une étape vers des élastomères thermoplastiques d'intérêt. Afin de s'affranchir de la faible réactivité des extrémités de chaînes des longues macromolécules, la voie originale mise en avant consiste en la réalisation de copolymères ayant une partie centrale PDMS courte puis en l'allongement de celle-ci selon les propriétés visées. L'étape critique d'allongement est effectuée à l'aide de bases phosphazènes comme agents de polymérisation de décaméthylcyclopentasiloxane (D5).

Dans un premier temps, une approche chimio-rhéologique de la polymérisation du D5 à l'aide de ces superbases a été réalisée. L'acquisition des données intrinsèques de cette réaction permet de mettre au point la modélisation de l'évolution de viscosité du système en cours de réaction, vérifiant ainsi sa compatibilité avec l'utilisation de l'extrusion réactive.

Dans un second temps, l'utilisation d'une architecture modèle de PDMS fonctionnalisé en bout de chaîne par des groupements chimiques volumineux de type naphtyl valide l'hypothèse d'allongement du chaînon central par insertion de D5 selon cette catalyse.

Finalement, cette approche a été appliquée à des architectures macromoléculaires de type poly(styrène-*b*-diméthylsiloxane-*b*-styrène). Dans ce cas, les résultats sont, à cette heure, moins probants. Ceci est potentiellement dû à l'aspect procédé de nos manipulations. Cette dernière observation révèle l'intérêt de l'extrusion dans ce type de synthèse.

Mots-clés : copolymère à bloc, polydiméthylsiloxane (PDMS), décaméthylcyclopentasiloxane (D5), base phosphazène, extrusion réactive, élastomère thermoplastiques (TPE)

**Polymerization of decamethylcyclopentasiloxane initiated by superbases.
A new way to reach block copolymers.**

Nowadays the development of performing new materials using an environmental friendly route is a challenge. To produce hard-soft block copolymers based on a high polydimethylsiloxane (PDMS) content using reactive extrusion process is a milestone to reach thermoplastic elastomers. Because of the low reactivity of high molecular weight macromolecule chain ends an original route is described. It consists in the synthesis of copolymers containing low central PDMS and then increasing the molecular weight of this central part. This crucial step is performed using phosphazene bases as polymerization agents of decamethylcyclopentasiloxane (D5).

Firstly, the polymerization of D5 by phosphazene bases has been investigated by chemio-rheological means. To define intrinsic data of this reaction allows modelling the viscosity change during the chemical reaction. Thus, it is observed this polymerization system is compatible with reactive extrusion.

Secondly, we investigate the hypothesis of increasing the molecular weight of a short central PDMS part in a triblock copolymer by D5 insertion using the catalysis system previously described. Naphtyl end-chain functionalized PDMS was used as a model. So we confirmed this route as an interesting one to achieve the targeted macromolecular architectures.

Finally, we tried to produce poly(styrene-*b*-diméthylsiloxane-*b*-styrène) through this way. In this case, early investigations are not so convincing. This may come from the experimental device used. This last observation stresses out the great potential of extrusion process to implement such a route to reach thermoplastic elastomers based on high polysiloxane content.

Key words: block copolymer, polydimethylsiloxane (PDMS), decamethylcyclopentasiloxane (D5), phosphazene base, reactive extrusion, thermoplastic elastomer (TPE)